

Chronique historique / Historical chronicle

Histoires de fontes. Les descriptions du XVIII^e siècle. Partie III : Propositions pour l'interprétation physicochimique de l'affinage des fontes au bas foyer

Jean Le Coze

École nationale supérieure des mines, CNRS UMR 5146, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne cedex 2, France

Reçu le 6 mars 2008 ; accepté après révision le 14 mai 2008

Available online 3 July 2008

Résumé

Les descriptions de la métallurgie du fer par les scientifiques du XVIII^e siècle sont exposées et discutées à travers la production de la fonte et l'affinage en fer ou acier. Cette partie III propose une étape de synthèse de l'ensemble de connaissances exposées dans les deux premières parties. Les outils actuels de thermochimie et de métallurgie microstructurale sont mis en œuvre pour aider à comprendre ce que signifiait l'affinage des différents type de fontes au bas foyer. **Pour citer cet article : J. Le Coze, C. R. Chimie 12 (2009).**

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

Iron stories. The descriptions of the 18th century. Part III : Proposals for the physicochemical interpretation of cast-iron conversion in the finery hearth. The descriptions of iron metallurgy by the 18th-century scientists are exposed and discussed through cast iron production and refining into wrought iron or steel. In part III, we propose a synthesis of the descriptions exposed in the first two parts. Modern knowledge from thermochemistry and physical metallurgy is used to help and understand the signification given to the conversion of cast iron in the refining hearth. **To cite this article: J. Le Coze, C. R. Chimie 12 (2009).**

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés : Fonte ; Affinage ; Microstructure ; Laitier ; Décarburation ; Analyse thermochimique

Keywords: Cast iron; Refining; Microstructure; Slag; Decarburization; Thermochemical analysis

« Bien des gens étonnés de la prodigieuse quantité de fer qui se fabrique annuellement dans les mêmes endroits, demandent si les mines se reproduisent. »

E.J. Bouchu [1]

Adresse e-mail : lecoze@emse.fr

1. Introduction

Les exposés des auteurs du XVIII^e siècle sur la production des fontes ont été présentés dans la partie I. La complexité de l'affinage des fontes dans une grosse forge en fonction de leur nature blanche ou grise pour obtenir, soit du fer malléable, soit de l'acier

« naturel » a été développée dans la partie II. Dans la partie III, nous proposons une étape de synthèse de cet ensemble de connaissances consignées par des observateurs qui ne disposaient pas de nos outils actuels d'analyse chimique, thermique, métallographique et de modélisation fondée sur la thermodynamique du XIX^e siècle.

1.1. Objectifs

Le premier objectif est de discuter et interpréter les différences affirmées au XVIII^e siècle dans l'affinage des fontes blanches et des fontes grises en fer malléable ou en acier. Pour cela, les connaissances actuelles sur les structures des fontes et leurs compositions chimiques, ainsi que sur les réactions chimiques d'affinage et les évolutions microstructurales en fonction de la température seront utilisées.

D'après Anglès d'Auriac, dans son cours professé en 1917 [3] et plus récemment, Tylecote (1973) [4], il n'y a pas eu d'étude de laboratoire de l'affinage au bas foyer, tel qu'il était pratiqué au XVIII^e siècle, ce qui est compréhensible, car cette technique fut remplacée au cours du XIX^e siècle par le puddlage puis le convertisseur Bessemer. On trouve cependant des analyses détaillées chez Percy [5], une description de l'affinage rivois chez Lan [6] et des compositions de scories par Ledebur [3 (p. 644)]. Nous allons proposer ci-dessous des pistes de réflexion pour tenter d'éclairer et classer les constatations des auteurs du XVIII^e siècle.

Les recherches actuelles de Dillmann et al [7] portent sur l'affinage des fontes depuis l'apparition du procédé, vraisemblablement vers les XIII^e et XIV^e siècles, en même temps que l'apparition de la fonte en Europe. Des expériences sont en cours sur la reconstruction de bas foyers et l'analyse scientifique de leur fonctionnement et du métal produit.

Nous proposons une synthèse des interprétations du XVIII^e siècle (voir partie II) à partir du diagramme Fe–C (Figs. 1 et 2), inventé entre 1897 et 1900 [8], ainsi que de quelques notions plus récentes de thermo-chimie et de physique du métal, en particulier la micro-structure des fontes. Il s'agit, d'une part, de la fusibilité et de la fluidité des fontes et, d'autre part, de leur réactivité, pour éclaircir les différences de comportement entre les fontes blanches et grises au cours de l'affinage, en prenant en compte leurs compositions en termes de Si, P, C, etc. Auparavant, le déroulement de la solidification d'une fonte va servir à rappeler le fonctionnement du diagramme d'équilibre Fe–C, qui sera ensuite légèrement « détourné » pour interpréter

les conditions hors d'équilibre de la fusion des différents types de fontes et du déroulement de l'affinage.

1.2. Points à discuter : résumé des points essentiels des parties précédentes

Il s'agit de rediscuter les points développés dans les parties I et II, ou plus exactement de les éclairer dans notre langage actuel. Pour situer la discussion à venir, la liste des points les plus caractéristiques est la suivante.

Oxygène. Il ne sera pas question des « fontes à l'oxygène » et de leur affinage, même si Hassenfratz y a consacré de longs développements dans son enseignement au début du XIX^e siècle [9 (p. 24)], puisque nous savons que c'était un problème sans objet. Culman [10] a très clairement conclu sur ce point, avec toute la révérence à porter aux grands anciens qui s'étaient trompés.

Choix de la fonte pour l'affinage en fer ou acier. Il faudra d'abord essayer de préciser les niveaux de carbone du « fer » et de « l'acier ».

Réaumur [11] a préconisé la fonte blanche pour produire du fer. Il était admis qu'il est difficile de produire de l'acier à partir de fonte blanche ; seul Bazin [12] indique une technique de traitement à une température se situant à la limite de la fusion. Pour produire de l'acier, la fonte grise est un moindre mal, mais l'affinage produit 50% de pertes.

Cependant, la distinction entre fontes blanches et grises mise en avant par Réaumur n'est pas restée présente au cours du siècle, sauf chez les partisans de la « fonte à l'oxygène ». Ce sont les appellations de fontes « faciles ou difficiles à affiner » qui ont prédominé, comme si la couleur de rupture était ignorée, comme n'ayant pas de relation avec la plus ou moins grande facilité d'affinage, alors que la microstructure du métal révélée par cette couleur jouait un rôle essentiel dans le processus.

Buts de l'affinage

- (1) Il est admis de façon unanime qu'il faut d'abord « séparer les parties terreuses ». Nous avons vu qu'il s'agit de brûler le silicium, qui va produire un nouveau laitier en combinaison avec l'oxyde de fer. Les conditions nécessaires doivent être éclaircies.
- (2) Il faut ensuite éliminer plus ou moins de soufres et de sels (S&S) d'après Réaumur ou garder plus ou moins de phlogistique, selon que l'on veut obtenir du fer ou de l'acier.
- (3) Pour la conversion en fer, la flamme effleure et environne la loupe ; et on coule le laitier (scories) à intervalles réguliers. La loupe est solide ou pâteuse.

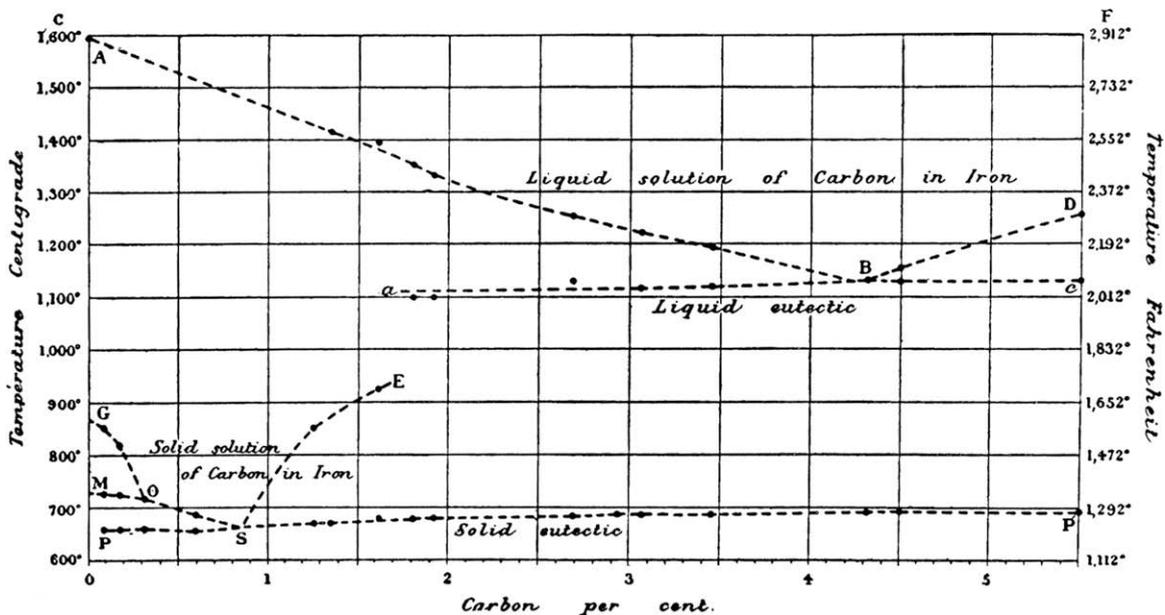


Fig. 1. Premier diagramme Fe–C de Roberts-Austen (1897) [2].

(4) Pour la conversion en acier, la protection du laitier est nécessaire, la flamme plonge sur la matière et la maintient en agitation. Il faut tenir le métal en fusion ou « moins pâteux » que pour produire du fer.

On peut imaginer que l’agitation a pour but d’accélérer le brassage entre le métal et le laitier.

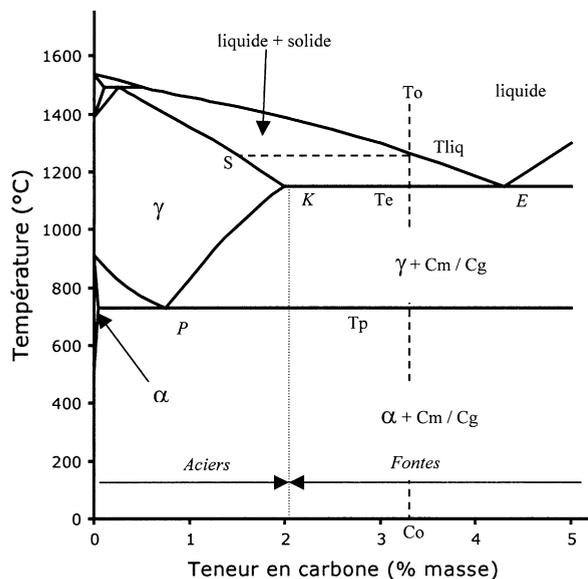


Fig. 2. Diagramme Fe–C simplifié. Solidification d’une fonte de composition C_0 . Notations : γ , austénite ; α , ferrite ; Cg, graphite ; Cm, cémentite (carbure Fe_3C). T_e : température eutectique. Elle se situe à 1147 °C, quand la réaction se produit entre γ et Cm (fonte blanche) et à 1153 °C, lorsque c’est entre γ et Cg (fonte grise ou noire). T_c varie beaucoup avec la teneur en silicium, de même que le point E. T_p : température de formation de la perlite ($\alpha + Cm$) au cours du refroidissement.

Chauffage. En général, il est dit qu’il ne faut pas chauffer trop fort, au moins au début, pour que le métal ait le temps de réagir dans la zone de fusion ; sinon, il s’écoule trop vite et les « terreuses » n’ont pas le temps de se séparer. Pour produire de l’acier, d’après un avis général, la fusion est moins violente que pour le fer. Cependant, la flamme ne porte que sur la matière à fondre, selon Réaumur, c’est-à-dire vraisemblablement vers le haut du foyer ; cette configuration est en opposition avec Jars, qui indique que le vent plonge sur la matière fondue, de façon à tenir le métal moins pâteux que pour le fer, mais il n’est pas évident de savoir si ces deux préconisations correspondent au même stade d’avancement de l’opération. La question des températures nécessaires aux réactions chimiques d’affinage mérite d’être discutée, mais, encore plus, c’est la notion de température à l’intérieur du bas foyer qui doit être éclaircie.

Fusion des fontes. La fonte blanche fond à plus basse température que la grise et que la noire, mais elle se fige plus promptement ; la noire est une fonte « point coulante », mais qui « se tient plus longtemps fluide ». La fusion de la fonte au début de l’affinage va être très intéressante à décrire à partir de nos connaissances actuelles.

Rendement en fer. Pour produire du fer malléable, la perte en fer est de 30% ; elle atteint 50% pour l’acier.

Est-ce un problème de température ? Doit-on chauffer plus ou moins fort pour produire l'acier ou le fer ? Le rendement est-il fonction de la nature/composition de la fonte (blanche ou grise) ? En particulier, Jars [13, p. 11] écrit que « *la fonte grise devenue blanche [...] donne la même quantité de fer que si elle était restée grise ; à ne pas confondre avec fonte naturellement blanche...* » (voir partie I § 4.2). Les questions qui se posent sont alors : que veut dire Jars et laquelle de ces fontes blanches donne le plus de fer ?

1.3. Plan

Après avoir évalué les ordres de grandeur des teneurs en carbone des fers—aciens—fontes du XVIII^e siècle, nous décrivons le déroulement de la solidification d'une fonte et l'origine des structures blanches ou grises. Ensuite, il sera question de la fusion des différents types de fontes au cours d'un chauffage rapide, puis du cheminement de l'affinage en utilisant le diagramme d'équilibre Fe—C, aux limites du déséquilibre. Ceci permettra d'illustrer les différences de comportement des fontes blanches et grises et de faire le lien avec les observations du XVIII^e siècle, qui ont été résumées ci-dessus dans les « points à discuter ». Enfin, nous chercherons à comprendre pourquoi l'affinage en acier a un rendement plus faible que l'affinage en fer.

2. Teneurs en carbone des fontes, aciers et fers au XVIII^e siècle

Les renseignements rassemblés ci-dessous, sur la composition des différents produits ferreux, ne seront disponibles qu'au XIX^e siècle. Ils sont, cependant, essentiels pour la compréhension des phénomènes se produisant au cours de l'affinage au bas foyer.

Les appellations utilisées au XVIII^e siècle sont différentes des nôtres, qui classent fer—aciens—fontes en fonction de la teneur en carbone, la limite entre fonte et aciers se situant vers 2%C et celle entre fer et aciers quelque part vers 0,01%C. Nous ne connaissons pas les teneurs en carbone des fers—aciens—fontes du XVIII^e siècle, mais les indications suivantes du XIX^e siècle seront prises pour base :

- Karsten (1824) [14, p. 111] utilise « fer pur » jusqu'à 0,2%C ; les fers les plus mous contiennent 0,05%C. Selon Berzelius (1826) [15, p. 14], le fer en barre contient encore 0,5%C ;
- Berzelius (B) [15, p. 80] et Karsten (K) [14, p. 454], citent Mushet dans les termes suivants :
 - 0,8%C : acier doux (K) ; acier fondu ductile (B).

- 1%C : acier ordinaire (K) ; acier fondu ordinaire (B).
 - 1,1%C : acier dur (K) ; acier plus dur (B).
 - 2%C : acier trop dur (K) ; acier cassant (B).
 - 4% : fonte blanche (K et B).
 - 5% : fonte grise (K) ; fonte truitée (B).
 - 6,7%C : fonte noire (K et B).
- d'après Troost (1884) [16 (p. 588)], la fonte contient entre 2 et 5%C, et l'acier [16 (p. 594)] de 0,7 à 1,5%C.

Pour la suite de la discussion sur l'affinage, nous allons donc attribuer à « l'acier » du XVIII^e siècle une teneur en carbone de 1% à 1,5%C et au « fer » un carbone inférieur ou égal à 0,8%C. Il s'agit d'acier et de fer produits par affinage de la fonte et non par une autre filière. Il faut se souvenir qu'un fer de réduction directe a une teneur moyenne en carbone bien plus basse, mais très variable d'un point à un autre du *bloom*, par exemple entre 0,01 et 1,5%C [17], et qu'un acier artificiel produit par cémentation du fer n'atteindra jamais 0,9%C [14, p. 111].

Autrement dit, un alliage à 0,5%C sera soit un fer ou un « acier naturel », soit un « acier artificiel » *selon son mode de fabrication*, indépendamment de sa composition, qui restera inconnue pendant la plus grande partie au XVIII^e siècle. Il faut se méfier des appellations anciennes car, même au XIX^e siècle, il est possible de rencontrer dans les *Comptes rendus de l'Académie* une ambiguïté extraordinaire pour nous, telle que : « *Ayant remarqué que [...] l'acier Krupp contient des quantités de carbone très-faibles, moindres que dans beaucoup de fers doux, ... j'avais pensé qu'en enlevant au fer une partie de son carbone on pourrait le transformer en acier...* » L. Bouis, un chimiste, qui fait cette proposition, utilise un classement « technologique » fondé sur le mode de fabrication et non un classement « chimique » actuel [18].

La classification générale des produits sidérurgiques de Philadelphie de 1876 donne les indications suivantes [3 (p. 98)] :

- fontes : au moins 2,6%C.
- la limite entre fers et aciers se situe à 0,5%C.

La différence est faite entre fers et aciers *soudés* (corroyage en paquet), d'une part, et fers et aciers *fondus*, d'autres part.

Par contre, au début du XX^e siècle, « acier » représente les alliages obtenus par fusion, quelle que soit la teneur en carbone, depuis des traces jusqu'à 2%C, et « fer » ceux obtenus par soudage de barres (fer et/ou

acier) par forgeage au rouge blanc (corroyage). Ces types de « fers » étaient sur le point de disparaître : en France en 1898, ils représentaient 40% de la production totale de produits finis (fer + acier) et, en 1913, seulement 13,6% [3 (p. 100)].

3. Rappels

3.1. Sur la solidification des fontes

Le diagramme fer–carbone (Fe–C) va être utilisé dans les conditions d'équilibre qui correspondent à sa construction, pour définir le contenu des appellations « fonte blanche, grise, etc. », et préparer ainsi la description à venir des divers types de fusion et affinage de ces fontes.

La Fig. 2 présente un diagramme simplifié, dans lequel on ne tient pas compte des déplacements des limites des différents domaines selon que se dépose de la cémentite (Cm), dans les fontes blanches, ou du graphite (Cg) dans les fontes grises. Cette approximation est suffisante pour la présente discussion. Le domaine de composition des fontes se situe au-dessus de 2%C. Le carbone est largement soluble dans le fer liquide ; sa solubilité est encore importante dans le fer solide à haute température (austénite, notée γ), mais elle est extrêmement faible à basse température (ferrite, notée α). Au cours de la solidification et du refroidissement, il va donc se produire une séparation entre le fer et le carbone, qui va précipiter sous forme de graphite (Cg) ou de carbure Fe_3C (Cm).

Note : on pourra trouver des compléments sur la solidification des fontes dans le système ternaire Fe–C–Si dans les *Techniques de l'Ingénieur* [19] et dans l'ouvrage de M. Durand-Charre [20].

Au cours du refroidissement (Fig. 2), entre T_0 et T_{liq} (liquidus), la fonte, de composition C_0 , est totalement liquide. À T_{liq} , la solidification commence ; elle se termine à T_e (palier eutectique). Entre T_{liq} et T_e , la quantité de solide (γ) augmente ; ce solide s'enrichit en carbone selon le segment de courbe S–K, alors que la quantité de liquide diminue en s'enrichissant aussi en carbone selon le segment de courbe $T_{\text{liq}}-E$. Le bilan en masse liquide/solide est tel que la teneur initiale en carbone C_0 reste constante. Dans l'état solide + liquide, entre T_{liq} et T_e , le métal est plus ou moins *pâteux* (terme utilisé au XVIII^e siècle), selon la proportion des deux phases.

À partir de T_e et en dessous, toute la matière est solide : la cémentite Cm dans la fonte blanche, ou le graphite Cg dans la fonte grise, précipitent à l'intérieur de l'austénite (γ), qui s'appauvrit en carbone selon la courbe KP. Dans les fontes grises, une certaine

proportion de Cm peut se former avant d'atteindre T_p , mais ce phénomène, important du point de vue des propriétés d'emploi, ne nous intéresse pas ici.

À partir de T_p , une nouvelle structure de Cm se dépose dans les fontes blanches et grises, pendant que l'austénite γ se transforme en ferrite (α). La structure perlitique apparaît, en lamelles alternées : $\dots/\alpha/\text{Cm}/\alpha/\text{Cm}/\dots$. Mais, c'est toujours le même carbure Cm, de composition Fe_3C , que celui formé au-dessus de T_p , qui intervient dans cette nouvelle microstructure. À température ambiante, les fontes contiennent donc de la ferrite (α) et de la cémentite Cm avec, en plus, dans les fontes grises, du graphite Cg formé à haute température. Par ailleurs, les fontes noires contiennent beaucoup plus de graphite que de cémentite. Les fontes truitées sont un mélange structures de fonte blanche et grise, correspondant à des vitesses de solidification particulières.

Remarque : il n'existe qu'une seule cémentite de composition Fe_3C , notée Cm dans la Fig. 2, mais elle est impliquée dans deux types de microstructures ; Cm₁, déposée entre T_e et T_p , et Cm₂, à partir de T_p , imbriquée dans la perlite décrite plus haut. Les notations Cm₁ et Cm₂, non utilisées dans la Fig. 2, ont été introduites dans la Fig. 6 pour faciliter la description des phénomènes se produisant au chauffage.

3.2. Sélection des structures en fonte blanche ou grise

Le silicium dissous dans la fonte, venant de la réduction partielle des silicates de la gangue, présente une interaction forte avec le carbone. La composition chimique a une forte influence sur la microstructure des fontes. On définit un « carbone équivalent » : $C_{\text{eq}} = \%C + 1/3 (\%Si + \%P)$, où interviennent le silicium et le phosphore. La Fig. 3 montre la répartition des structures blanches et grises en fonction des teneurs en carbone et silicium [21]. Les deux lignes pointillées représentent les variations de la composition du point eutectique (en haut) et de l'extrémité du palier eutectique (en bas), limite du domaine des aciers.

On pourra noter dans cette Fig. que la *vitesse de solidification* n'est pas indiquée, bien que ce soit un paramètre déterminant pour la sélection de la microstructure. En effet, pour une vitesse de solidification donnée, la structure de solidification en fonte blanche ou grise est pilotée par les éléments graphitifiants (Si, P) ou carburigènes (Mn), qui ont des influences opposées ; néanmoins, pour une composition donnée du métal liquide, on peut produire de la fonte blanche ou grise ou une structure mixte truitée, selon

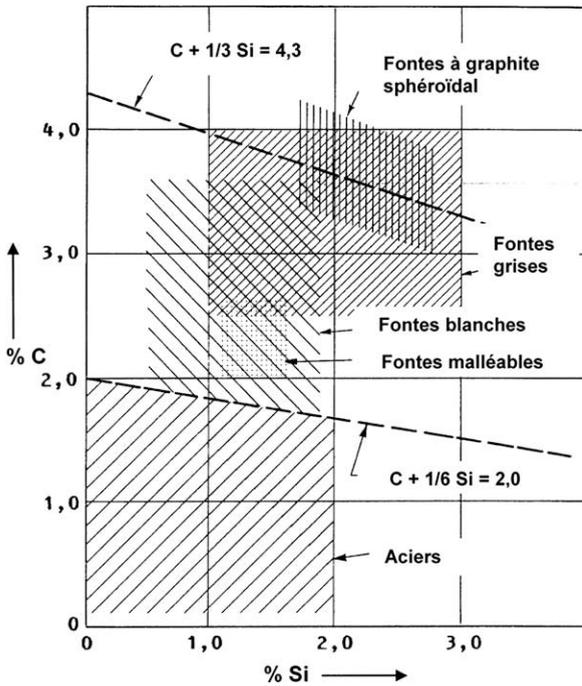


Fig. 3. Domaines d'existence des différentes fontes et aciers en fonction des teneurs en carbone et silicium, pour une vitesse de solidification fixée (non précisée) [21].

la vitesse de solidification. La Fig. 4 montre un exemple de structures obtenues en fonction de la vitesse de refroidissement sur une série de fontes à teneurs variables en silicium [22].

De façon générale, en fonction de la composition de base et des éléments d'alliage dans les fontes modernes

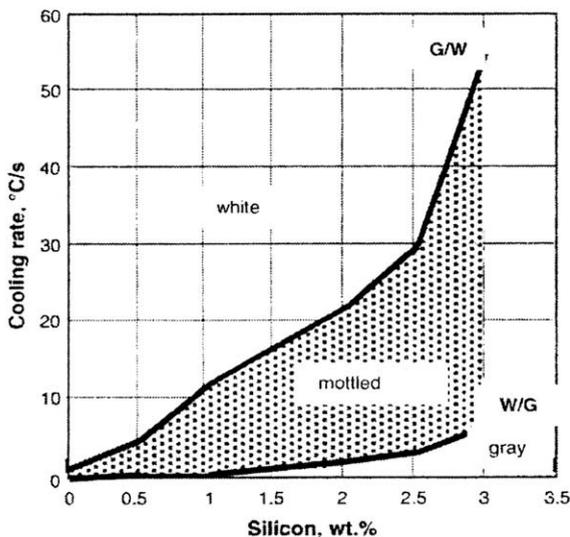


Fig. 4. Structures de solidification de fontes de compositions : 3,6C–0,5Mn–0,05P–0,025S, avec Si variable. Mottled = truitée[22].

(Cr, Ni, etc.), les rapports des vitesses critiques de transition Fg/Fb et Fb/Fg, correspondant aux limites du domaine des fontes truitées (*mottled*), se situent généralement dans un rapport compris entre 10 et 50. Sur la Fig. 4, on voit, par exemple, que, pour une fonte à 3,6%C et 2% Si, le rapport des deux vitesses critiques est voisin de 10. Plus la teneur en Si augmente, plus il faut atteindre des vitesses de refroidissement élevées pour que la fonte blanche se forme.

En résumé, c'est donc la vitesse de refroidissement qui sélectionne la structure blanche ou grise de la fonte, mais les vitesses critiques de transition d'une structure à l'autre sont fonctions de la composition [20].

3.3. Stabilité des oxydes

Le diagramme de la Fig. 5 représente la stabilité de quelques oxydes en fonction de la température ou, de façon équivalente, la réactivité des éléments correspondants, Si, C, Fe, etc. avec l'oxygène [23]. Plus la courbe se situe au bas du diagramme (ΔG plus négatif), plus l'oxyde est stable. Par exemple, SiO_2 est beaucoup plus stable que FeO , quelle que soit la température, et c'est donc Si qui s'oxyde avant Fe, etc. On remarquera que la courbe de formation de CO a une pente descendante, contrairement à SO_2 et P_2O_5 serviront au § 8 ci-dessous, traitant des « fers cassants ».

Il est habituel d'affirmer que les réactions chimiques d'oxydation se produisent dans l'ordre Si, Mn, C, P et Fe. Cette succession de réactions est observée dans l'affinage Bessemer, Thomas ou Martin de la

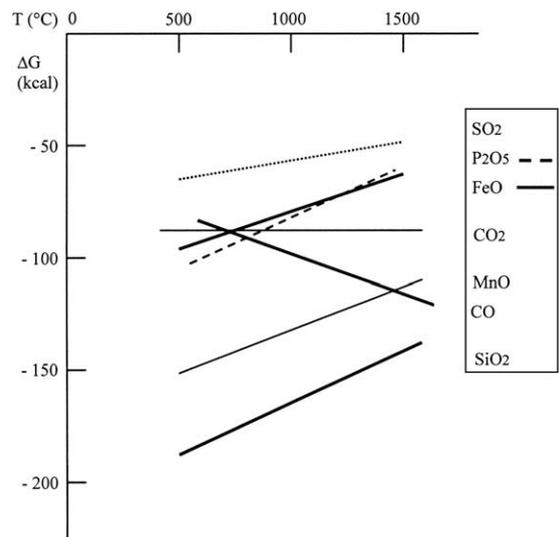


Fig. 5. Diagramme d'Ellingham simplifié. Les réactions sont rapportées à 1 mole d' O_2 . Exemple : $2 Fe + O_2 \rightarrow 2 FeO$ (d'après [23]).

fonte liquide. Dans ces procédés, la molécule d'oxygène O_2 se dissocie en deux atomes, qui passent en solution dans le métal liquide (loi de Sieverts) et les réactions d'oxydation se passent entre les atomes Si, O, C, etc. dispersés dans le fer liquide.

Dans le puddlage ainsi que dans les différents procédés d'affinage à basse température qui nous intéressent ici, le silicium va brûler avant le carbone, car la courbe de formation de SiO_2 est très basse par rapport à celles de CO (Fig. 5). Cependant, les réactions ne se produisent pas dans un milieu homogène, mais aux interfaces métal pâteux/laitier/gaz. Il faut donc prendre des précautions dans l'utilisation des données thermodynamiques pour les systèmes hors équilibre et hétérogènes en composition, en température et en nature des phases présentes, comme c'est le cas au bas foyer. En revanche, ces données restent valables pour des analyses locales, aux interfaces de réaction liquide–solide, dans des volumes petits où les concepts de la thermodynamique peuvent s'appliquer, suivant en cela la démarche de la thermodynamique irréversible, au voisinage des conditions d'équilibre.

Exemple concernant le bas foyer d'affinage : lorsque l'on souffle de l'air dans le charbon pour chauffer et fondre la gueuse, on peut voir, d'après la Fig. 5, que plus la température augmente, plus il se produit de CO (gaz réducteur), aux dépens de la formation de FeO. Dans l'analyse du procédé Bessemer, on obtiendrait semble-t-il la même conclusion : tant que le carbone dissous dans le fer n'est pas brûlé, le fer ne s'oxyde pas. Dans le bas foyer, il ne s'agit pas du carbone de la fonte, mais du charbon de chauffage ; la conséquence est néfaste parce qu'il y aura un déficit en FeO qui est le principal agent décarburant de la fonte au bas foyer. C'est ainsi que d'Auriac constate que l'augmentation de température au bas foyer ralentit la décarburation de la fonte [3 (p. 641)] : « ... l'inconvénient, en élevant la température de combustion dans le bas-foyer, (est) d'augmenter la proportion d'oxyde de carbone, ce qui ralentit l'affinage. »

Pour contrôler la température, Swedenborg explique comment asperger d'eau régulièrement, afin d'éviter une combustion trop rapide qui gaspille le charbon et favorise la scorification du métal, particulièrement lorsque la tuyère est mal réglée [24 (p. 337)].

4. Fusion des fontes au cours d'un chauffage rapide

Dans la Fig. 6 ont été introduites des informations schématisant la fusion des fontes dans des conditions où l'équilibre du diagramme décrit plus haut (Fig. 2)

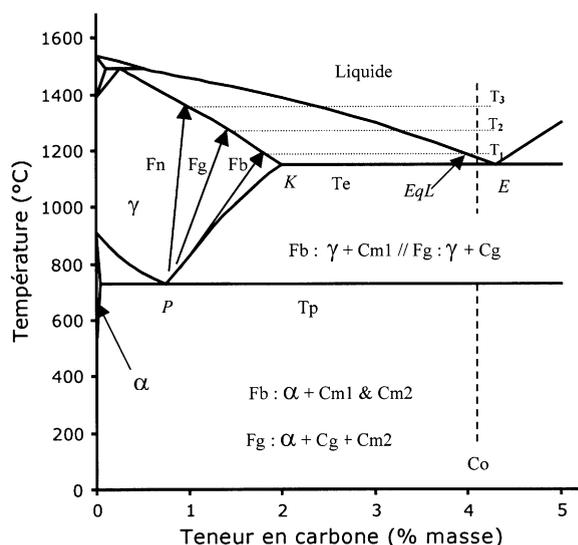


Fig. 6. Différentes évolutions de l'austénite au chauffage selon que le carbone est sous forme de graphite ou combiné dans la cémentite. Notations : Fb, fonte blanche ; Fg, fonte grise ; Fn, fonte noire. Les fontes traitées ont un comportement qui se situe entre Fg et Fb.

n'est pas réalisé. Les notations Cm_1 et Cm_2 se rapportent à la cémentite (Fe_3C) déposée, d'une part dans l'intervalle $T_e - T_p$ et, d'autre part, en dessous de T_p , participant à la structure « perlitique » au cours du refroidissement (Fig. 2).

4.1. Conditions hors d'équilibre

Dans la situation théorique de l'équilibre, la température de début de fusion au chauffage de la fonte contenant 4,1%C, représentée par C_0 , serait celle du palier T_e , et la fusion complète se produirait à la température E_{qL} , juste au-dessus de T_e .

Lorsque la vitesse de chauffage augmente, l'évolution du métal ne suit pas les courbes d'équilibre tracées dans le diagramme. D'autres chemins schématisés par les flèches Fb, Fg, Fn vont décrire l'évolution des teneurs en carbone de l'austénite au cours du chauffage, selon que la combinaison entre le fer et le carbone est sous la forme de cémentite Cm ou de graphite Cg.

4.2. Évolution au chauffage de la fonte de composition C_0 (environ 4,1%C)

Lorsqu'on chauffe (Fig. 6) une fonte, blanche ou grise à partir de la température ambiante, la cémentite Cm_2 disparaît à une température voisine du palier T_p et, après dissolution de Cm_2 , l'austénite des différentes

fontes a une même composition, voisine du point P. Au-dessus de T_p , l'austénite γ va dissoudre régulièrement la cémentite Cm_1 de la fonte blanche, mais beaucoup plus lentement le graphite Cg de la fonte grise ou de la fonte noire. Autrement dit, pendant le chauffage, la dissolution du carbone dans l'austénite (γ) ne suit plus la courbe d'équilibre PK , elle est représentée par les trois flèches correspondant à Fb, Fg et Fn.

Par exemple, lorsque Fg arrive à la température T_2 , le solide γ a une composition moyenne de 1,5%C environ, alors que dans des conditions de chauffage lent ou prolongé, tout la masse de métal de composition C_0 serait complètement liquide avant T_2 . Dans ces conditions hors d'équilibre, le mélange solide + liquide est encore pâteux à T_2 .

Pour FM, la température de début de fusion est encore plus élevée (T_3), alors que pour Fb, la fusion se passe à une température T_1 , plus basse, légèrement supérieure à T_e .

4.3. Questions de microstructure

L'explication des différences de températures de début de fusion dans des conditions de chauffage rapide, hors d'équilibre, repose sur les *différences de cinétique de dissolution de la cémentite et du graphite, dans le fer*. Par les flèches tracées dans le domaine austénitique (γ) nous voulons montrer que la dissolution du carbone dans l'austénite est plus facile lorsque le carbone est sous forme de cémentite dans la fonte blanche, que sous forme de graphite dans les fontes grises ou noires. C'est ce phénomène que décrivent les expressions : « soufres fixes et soufres peu adhérents » de Bazin [12 (p. 7)].

On sait aujourd'hui que la cémentite a une structure d'interface avec l'austénite et une composition chimique plus favorable à la dissolution dans γ que le graphite. En effet, la cémentite a une teneur en carbone de 5,6%, alors que le graphite est du carbone à 100%. De plus, l'interface entre l'austénite et les particules de graphite en forme de feuilles (flakes) a une structure incohérente peu favorable au transfert d'atomes de carbone [20].

Par ailleurs, la présence de Si dans les fontes grises et noires, à des teneurs plus élevées que dans la fonte blanche, ralentit la mise en solution du C. Ceci se traduit par la notion bien connue d'interaction thermodynamique répulsive entre Si et C, dans l'état solide comme dans l'état liquide. La notion d'interaction répulsive, fondée sur celle « d'activité » veut seulement dire que le silicium en solution dans le métal renforce l'expulsion du carbone au refroidissement et, en sens contraire, ralentit sa dissolution au chauffage.

4.4. Conséquences

On voit donc que, pour une composition donnée, la fonte blanche sera plus *facile à affiner*, grâce à la plus grande facilité de dissolution de la cémentite Cm dans γ , ce qui conduit à une température de début de fusion T_1 plus basse que pour les fontes grise (T_2) ou les fontes noires (T_3). Pour ces dernières, le chauffage se résume à un échauffement de γ , sans pratiquement de dissolution du graphite, tant qu'on n'atteint pas le début d'apparition du liquide à la température T_3 .

Ainsi, les fontes noires ou grises arrivent en fusion, dans un état hors d'équilibre à des températures T_3 ou T_2 très supérieures à celle de la fonte blanche et donc « *se tiennent plus longtemps fluides* », comme le dit Bouchu. La notion de « *fonte bourbeuse* », chez Bouchu (partie II), décrit un mélange solide-liquide où la proportion de solide est forte, c'est-à-dire un état pâteux qui correspond au début de la fusion, soit à T_1 ou à T_2 ou à T_3 , selon la nature de la fonte, mais il n'est pas possible d'en tirer une indication de niveau de température.

5. Simulation de l'affinage au bas foyer

L'affinage doit brûler le carbone pour l'amener à des niveaux acceptables pour des fabrications mécaniques, mais, avant de pouvoir faire décroître la teneur en carbone, il faut baisser fortement le silicium. La démarche de d'Auriac à partir du diagramme Fe—C est reprise ici [3 (p. 639)]. L'oxydation du silicium sera décrite en parallèle.

5.1. Décarburation d'une fonte blanche ou « fonte facile à affiner »

Par rapport à la Fig. 6, les repères sont les suivants : flèche Fb et température T_1 . Par raison de commodité de dessin, la fonte de la Fig. 7 a un plus bas carbone C_0 que dans la Fig. 6. Il sera d'abord question de l'évolution du carbone, avant d'aborder le problème du laitier et de l'oxydation du fer.

5.1.1. Évolution de la teneur en carbone

La fonte blanche, de composition moyenne C_0 , commence à fondre à T_1 , puisque la dissolution de la cémentite est rapide et à cette température, l'austénite solide de composition S_1 est en équilibre avec le liquide L_1 . Le point M_1 représente la composition moyenne de la fonte, égale à C_0 au début de la fusion. La réaction de décarburation est rapide, grâce à la dissolution rapide de la cémentite à T_1 et à la faible teneur en silicium de la fonte.

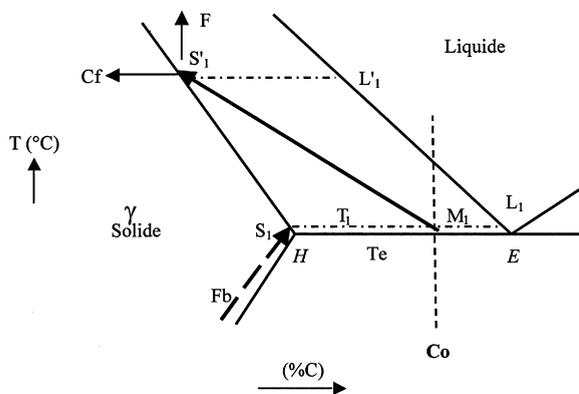


Fig. 7. Évolution de la composition moyenne du métal au cours d'une simulation d'affinage d'une fonte blanche au bas foyer.

L'évolution au cours du temps de la température et de la composition moyenne du métal est représentée par la flèche M_1-S_1' . L'évolution de la composition du liquide se fait selon L_1-L_1' et celle du solide selon S_1-S_1' . Au point S_1' , il ne reste plus de liquide et l'affinage devra se poursuivre si cela est nécessaire en phase solide selon la flèche $S_1'-C_f$, à moins que l'on décide de chauffer plus fort et d'effectuer un nouveau « soulèvement » de la loupe, ce qui aura pour effet de fondre à nouveau une partie du métal de composition S_1' , selon la flèche $S_1'-F$.

Pour que la teneur en carbone du métal solide descende à une valeur $C_f < 0,8\%C$, limite définie plus haut entre « fer malléable » et « acier » (§ 2), il faudra que le point S_1' dépasse 1400 °C (Fig. 2). Cependant, une nouvelle décarburation va se produire pendant le cinglage de la loupe, et plus encore pendant le forgeage en barres, jusqu'à des teneurs en carbone nettement plus basses ; cela constitue une expérience courante.

5.1.2. Réactions mises en jeu

Selon les auteurs du XVIII^e siècle, la décarburation de la fonte blanche est généralement trop rapide pour qu'on puisse maîtriser son affinage, c'est-à-dire l'arrêter à une teneur en carbone correspondant à la composition d'un acier, par exemple $1\%C$. Le vent est dirigé sous la gueuse couverte de charbon, jamais directement sur la gueuse ou la loupe à fondre. La décarburation se produit déjà pendant la chute des gouttes fondues devant la tuyère. Mises à part les fontes blanches sans Si, P ni Mn, qui s'affinent très rapidement [3 (p. 641)], en général on remonte la loupe au-dessus de la tuyère et, pour refondre le métal moins chargé en carbone, on augmente la température et on évacue le laitier.

À la lecture de ces textes, on pourrait comprendre que c'est la réaction du vent avec le carbone du métal qui règle l'affinage. En réalité, la réaction prépondérante entre la goutte de métal en train de fondre en passant dans le vent oxydant de la tuyère, c'est l'oxydation du fer. Il ne faut pas oublier que le métal contenant, par exemple, 3% de carbone, présente au vent une surface contenant 97% de fer, et même si le carbone est plus avide d'oxygène que le fer aux températures de travail, il y a suffisamment d'air pour oxyder d'abord le fer et ensuite le carbone. L'oxyde FeO formé à la surface du métal va servir à la décarburation du métal, par la réaction : $FeO + C \rightarrow Fe + CO$, lorsque les gouttes tombent hors de la zone du vent dans le laitier (Fig. 8). En revanche, cet oxyde peut empêcher le rassemblement des gouttes en une masse compacte, car il n'est liquide qu'à haute température, au-delà de 1400 °C (voir Fig. 11). Il faut donc fluidifier cette couche de FeO solide, en ajoutant des scories nouvelles, parfois du sable quartzéux, comme il est dit dans plusieurs publications. La silice de ce sable va en effet fluidifier FeO pour produire la fayalite ($SiO_2 \cdot 2FeO$), dont le point de fusion est voisin de 1200 °C (Fig. 11). Contrairement à l'affinage en acier qui sera décrit plus bas, il ne s'agit pas de former un laitier protégeant le métal, mais d'éliminer l'oxyde de fer solide susceptible de ralentir les réactions d'affinage aux interfaces : métal/air ou métal/laitier.

À ce sujet, Swedenborg écrit, au sujet des scories choisies [24 (p. 347)] :

« ... elles font fondre le fer, elles le défendent du feu qui le brûlerait, elles le rendent ductile et malléable, pendant que, privé du secours de ces scories, il serait resté dur et fragile », et plus loin : « ... quand les barres de fer paraissent brûlées par un trop grand feu, on les trempe dans ces scories liquides, comme dans un bain. »

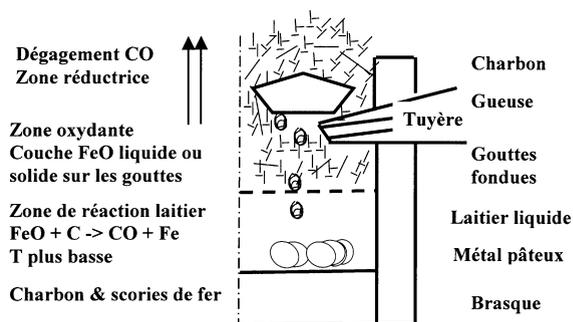


Fig. 8. Schéma du foyer d'affinage d'une fonte sans silicium.

L'expression de Swedenborg : « *elles font fondre le fer* » peut sembler bizarre du point de vue thermodynamique. Elle décrit, en fait, la situation d'une *goutte de métal liquide, enveloppée d'une couche d'oxyde solide* « *qui le défend du feu qui le brûlerait* », mais dont l'aspect extérieur est celui d'une particule solide dont la peau ne va pouvoir se dissoudre que dans le laitier liquide. « C'est caillé », disait mon collègue forgeron quand, sur des coulées expérimentales de quelques kilos, nous nous heurtions à une de ces situations où l'oxydation superficielle du métal ne permettait plus de savoir si le métal était encore liquide sous la couche d'oxyde.

Le processus d'affinage de la fonte blanche se déroule dans un état proche de l'équilibre thermodynamique à l'interface solide–liquide, grâce à la dissolution rapide de la cémentite dès le début de la fusion (T_1), ce qui assure un passage rapide du carbone depuis le solide jusqu'au liquide où il peut brûler rapidement. Tout l'affinage, entre M_1 et S_1' , se produit dans l'état pâteux solide + liquide.

En théorie, on pourrait maintenir la fonte à T_1 , dès le début de fusion, et faire décroître le carbone jusqu'à 2%, correspondant au point H , avant d'augmenter la température. Cependant, les vitesses des réactions à T_1 décroissent rapidement à cause de la diminution de la proportion de liquide au cours du temps. C'est sans doute la situation décrite par Bazin « *entre fondre et ne pas fondre* » [12], au sujet d'un affinage en acier où en ralentissant les réactions, il proposait de maîtriser la teneur en carbone.

5.2. Décarburation d'une fonte grise ou « fonte difficile à affiner »

Par rapport à la Fig. 6, les repères sont les suivants : flèche F_g et température T_2 . La composition initiale de la fonte est C_0 .

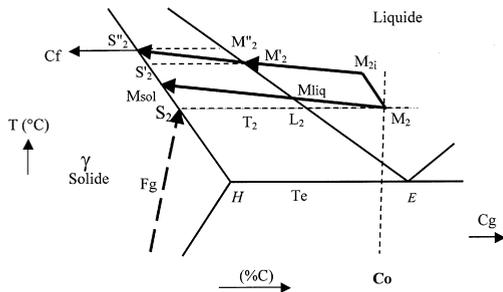


Fig. 9. Évolution de la composition moyenne du métal au cours de différentes simulations d'affinage d'une fonte grise au bas foyer.

La fusion de l'austénite commence à T_2 (Fig. 9), puisque le graphite n'a pas eu le temps de se dissoudre complètement pendant le chauffage, contrairement à la cémentite dans la fonte blanche décrite au paragraphe précédent.

Nous allons envisager d'abord deux situations extrêmes avec pour objectif de trouver ultérieurement un guide pour représenter les multiples situations intermédiaires d'affinage des fontes grises dont il a été question dans la partie II.

5.2.1. Première simulation : affinage en phase liquide

Supposons que l'on attende le temps nécessaire à la température T_2 pour que le métal soit complètement liquide et que, pendant le chauffage–fusion, on l'ait protégé de l'oxydation par le vent des tuyères, de telle façon que sa composition n'ait pas changé avant le début de l'affinage. Le point représentatif est alors M_2 (Fig. 9). Le liquide est homogène de teneur en carbone C_0 , avec du silicium, puisque la fonte est grise.

On commence à souffler le vent oxydant. L'oxydation du silicium en SiO_2 démarre, avec celle du fer en FeO . La combinaison de ces deux oxydes va former un laitier liquide de type fayalite ($SiO_2, 2FeO$). La combustion du silicium précède celle du carbone (§ 3.3), et la température s'élève entre M_2 et M_{2i} . Le foyer étant très hétérogène en composition et température, le segment M_2 – M_{2i} décrit une évolution locale de température dans une zone de réaction, c'est-à-dire l'interface liquide solide, soit d'une goutte, soit du bain fondu surmonté du laitier.

On dit généralement que le fer s'oxyde en dernier lieu, après le silicium, le manganèse, le carbone et le phosphore, dans cet ordre, mais cette affirmation résulte des études thermochimiques aux hautes températures de 1600 °C, des procédés Bessemer et Thomas où le métal est totalement liquide et quasi-homogène en composition, en raison du brassage violent par l'injection d'air. Dans la structure hétérogène à basse température du bas foyer, ces données ne sont plus directement applicables, mais on voit cependant que l'activité du fer est suffisamment importante pour que le fer s'oxyde dès le début.

Au point M_{2i} , le silicium est passé dans le laitier grâce au FeO qui s'est formé et/ou grâce aux additions de battitures de forge (Fe_3O_4) ou autres scories oxydantes. Contrairement au cas précédent de l'affinage d'une fonte blanche sans silicium, il est ici important d'ajouter des oxydes de fer pour fluidifier la silice et diminuer la perte en fer.

Entre M_{2i} et $M_{2'}$, la combustion du carbone en solution dans le métal liquide s'accélère. L'échauffement

local est classiquement plus faible que pendant la combustion du silicium. Lorsque la composition moyenne de la fonte arrive en M_2' , un solide de composition S_2' commence à se déposer (jusqu'à ce moment, tout se passait à l'état liquide). L'évolution de la composition moyenne se fait ensuite entre M_2' et S_2'' ; le mélange liquide–solide est pâteux. En S_2'' , tout le métal est solide. La composition finale de l'acier pourra évoluer plus tard par décarburation en phase solide pendant le forgeage jusqu'à une teneur C_f .

Selon les conditions de travail, on pourra obtenir un métal à teneur en carbone susceptible de s'appeler acier ou fer, selon que l'on aura protégé plus ou moins bien le métal liquide par un laitier correctement choisi. Swedenborg a très clairement écrit [24 (p. 346)] :

« Les scories sont fort utiles au raffinage du fer crud : ce sont elles qui font fondre le fer, qui effectivement se liquéfie par leur secours, comme le sel dans l'eau. Elles tiennent lieu de menstrue & de dissolvant. En effet, si le fer en fusion ne tombait pas dans un bain de scories liquides, les parties légères ne pourraient se séparer des pesantes, les pierreuses des métalliques, ni les chaudes des froides. On en doit conclure qu'il faut nécessairement dans le foyer une certaine quantité de scories. Non seulement elles servent à sa division, mais elles purifient le fer, & le rendent fusible & ductile. Un habile ouvrier sait en faire usage à propos. »

5.2.2. Deuxième simulation : affinage à température constante T_2

On va supposer que le système réactif peut être maintenu à température constante, comme c'est le cas, semble-t-il, du procédé rivois et, au moins en partie, de l'affinage allemand (partie II). Cependant, à la différence du cas ci-dessus, on suppose que la fusion complète n'est pas atteinte à T_2 , au début de l'affinage.

La fusion qui débute à T_2 (Fig. 9) est celle de l'austénite de teneur S_2 , qui va donner un liquide de composition L_2 en relâchant du carbone dans le liquide. Il s'agit ici, du seul carbone en solution dans l'austénite, et non pas du graphite, qui n'est pas concerné pour l'instant.

Au début de la fusion, la composition moyenne de la fonte (C_0) est représentée par M_2 , valeur supérieure à L_2 parce que le graphite solide n'a pas commencé à se dissoudre. Le point M_2 correspond au centre de gravité des points S_2 , L_2 et C_g à droite (carbone pur). La pondération se fait par les masses des différentes phases.

Au lieu d'un liquide homogène comme dans la situation précédente (§ 5.2.1), on a affaire à une structure

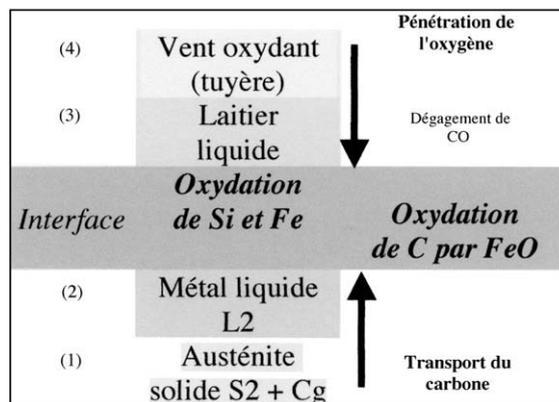


Fig. 10. Transport d' O_2 et de C. Réactions à l'interface laitier-métal : oxydation de Si et de C par le FeO du laitier.

multiphasée (Fig. 10) : (1) austénite S_2 contenant du carbone et du silicium en solution solide, plus des particules de graphite solide ; (2) métal liquide L_2 contenant du carbone et du silicium en solution ; (3) laitier fayalite de type $SiO_2 \cdot 2 FeO$ avec, au-dessus, le vent de la tuyère (4).

Dans la couche de métal liquide (2) à la surface de l'austénite solide (1), le graphite inclus dans l'austénite se dissoudra à l'interface austénite-liquide lorsque le silicium sera brûlé à l'interface métal-laitier (2/3). Quand le silicium oxydé est passé dans le laitier, le graphite se dissout à l'interface (1/2), migre dans le métal liquide et brûle au contact du laitier oxydant à l'interface (2/3), par réaction avec FeO. On a donc intérêt à agiter le laitier, mais sans découvrir le métal, car la perte en fer serait accrue.

Du point de vue du carbone, on peut résumer le mécanisme ci-dessus, en disant qu'il s'agit d'éliminer le graphite par transfert à travers la couche de métal liquide, depuis le solide jusqu'au laitier oxydant. Ainsi, à la température T_2 , la teneur moyenne en carbone M_2 va évoluer vers la composition L_2 . En ce point L_2 , la fonte partiellement décarburee est devenue totalement liquide, le graphite a disparu et l'austénite de composition S_2 a fini de fondre. En effet, la composition moyenne étant celle du liquide, il ne reste plus aucune des phases solides précédemment présentes.

Dans la suite de la décarburation, la composition moyenne va évoluer entre L_2 et S_2 , et l'on va voir réapparaître une nouvelle phase solide, et cela jusqu'à ce que la composition moyenne arrive au point S_2 , où le liquide disparaîtra complètement. L'acier aura donc la teneur finale S_2 en carbone, qui pourra décroître ultérieurement au cours du travail de forge du métal solide.

Le procédé rivois dure plusieurs heures « tranquilles ». Dans le procédé allemand, on brasse pour accélérer les réactions d'interface. Il n'est pas évident que les considérations qui viennent d'être présentées décrivent exactement l'un ou l'autre de ces procédés, mais il faudrait d'autres renseignements plus précis pour en décider.

5.2.3. Troisième simulation : affinage à température variable

Dans la première simulation (§ 5.2.1), la situation envisagée était celle d'un affinage à partir d'un métal totalement liquide, avec une variation de température ultérieure. Dans la deuxième situation ci-dessus (§ 5.2.2), c'était un affinage à température constante, avec fusion continue du métal au fur et à mesure de l'évolution du processus.

La nouvelle situation étudiée ici est intermédiaire entre les deux précédentes :

- à l'arrivée à la température T_2 , le métal commence à fondre. Il n'est pas totalement fondu, contrairement au cas n° 1, mais cette description peut être utilisée pour décrire à chaque instant l'évolution locale de la tranche de métal liquide comprise entre le solide et le laitier, comme dans le schéma envisagé au cas n° 2 (Fig. 10) ;
- la température varie au cours du temps, localement en raison de la chaleur de combustion de Si et C et, plus globalement, par la conduite du vent par le forgeron ;
- l'évolution de la composition moyenne se fera selon une ligne du type M_2-M_{sol} , avec disparition progressive des solides (graphite et austénite) en M_{liq} , puis nouvelle solidification ultérieure. La température de M_{sol} se trouvera au niveau défini par le forgeron en fonction du niveau de carbone à garder dans l'acier. Dans ce schéma (Fig. 9), les positions relatives de M_{sol} et S_2'' sont arbitraires.

La température finale pourra être plus faible que dans l'affinage en fer. En effet, le point de solidification d'un acier de teneur 1%C est de 1350 °C (Fig. 2).

5.2.4. Remarques

Il faut protéger le bain liquide par un laitier pour diminuer la consommation de FeO par la silice issue de l'oxydation du silicium de la fonte et ralentir l'oxydation du carbone par FeO. Le brassage du métal (à l'aide d'un ringard) n'est pas recommandé. L'expression habituelle est « d'affiner doucement » pour produire de l'acier (voir partie II, § 5 et 6), comme le rappelle également d'Auriac [3 (p. 654)]. Le vent est dirigé

contre le laitier et non pas contre le métal, ce qui traduit le fait que la décarburation s'effectue par l'intermédiaire du laitier liquide. L'agitation du laitier par le vent accélère les réactions du silicium et du carbone.

En raison de la décarburation, qui a pour conséquence une augmentation de la température de fusion des aciers, la fin de l'affinage se produit dans l'état pâteux, comme pour la fonte blanche.

L'évolution des différentes phases liquides et solides présentes est sensiblement plus complexe que celle de la conversion de la fonte blanche en fer (§ 5.1).

5.3. Mazéage

Comme on l'a vu dans le § 2.3 de la partie II, le mazéage concerne généralement la fusion tranquille d'une fonte grise sans brassage. L'objectif est de la couler en plaques minces pour obtenir une fonte blanche plus facile à affiner en fer. D'après la Fig. 9, à la température T_2 , il faudra arrêter le processus avant le point L_2 , où la fonte liquide entre dans le domaine pâteux. C'est à l'observation de la viscosité du laitier, c'est-à-dire de sa couleur plus ou moins claire, que l'on saura si le silicium a été éliminé dans le laitier fayalite et, vraisemblablement, la combustion du carbone va produire un bouillonnement plus ou moins intense selon la viscosité du laitier, comme cela est décrit dans d'autres procédés, à Rives [6 (p. 90)] ou en Styrie [25 (p. 384)].

Le procédé rivois ressemble beaucoup à un mazéage prolongé sur des fontes grises très chargées en carbone (C : 5,23% ; Si : 1,57% ; Mn : 2,73% ; S : 0,30%) [6 (p. 93)].

Remarque sur la désulfuration : ce type de fusion serait favorable pour désulfurer la fonte. C'est à peu près la situation du métal à la sortie du haut fourneau actuel, où l'on profite de conditions non oxydantes pour commencer à désulfurer, à la chaux ou au carbonate de sodium. Il est, en effet, impossible de désulfurer en conditions oxydantes. C'est seulement par un laitier convenable que l'on y arrive (voir § 8).

6. Question des pertes en fer

6.1. Idée générale

Il s'agit de comprendre pourquoi les pertes en fer sont plus élevées dans l'affinage en acier que dans l'affinage en fer. En effet, comme il a été rapporté dans la partie II (§ 6.5) : l'affinage en acier conduit à une perte en fer de 50%, alors que pour l'affinage en fer, elle n'est que de 30%. Ces ordres de grandeur sont valables de façon grossière, parce qu'il n'est jamais clairement

dit de quel état final il est question. Il peut s'agir du métal sortant du foyer d'affinage ou/et du demi-produit de forgeage en barres de la loupe, puisque ces deux opérations étaient effectuées, soit dans un seul, soit dans deux foyers différents, selon le procédé mis en œuvre.

Nous allons considérer ici les seules réactions qui se produisent au moment de l'affinage dans l'état liquide ou semi-pâteux, et donc ne prendre en compte que la perte de masse produite par l'oxydation du fer, du silicium et du carbone.

6.2. Composition du laitier

Les laitiers à bas points de fusion, de l'ordre de 1200 °C, se situent dans le domaine de la fayalite $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, de fraction molaire 0,66 en FeO (Fig. 11). De part et d'autre de ce composé se situent deux points eutectiques, dont les températures sont légèrement inférieures à 1200 °C. Leurs fractions molaires sont de 0,55 et 0,75 en FeO, mais ce sont les pourcentages en masse qui vont nous servir : la fayalite à 71% FeO et les eutectiques à 60% et 78% FeO.

Percy écrit en 1859, au sujet de l'affinage au bas foyer [5 (p. 444, 461 & 468)] qu'une scorie pauvre contient 60% de FeO et une scorie riche, plus de 74% et jusqu'à 85% FeO. Il ajoute que la scorie pauvre est produite en début de fusion de la gueuse. On voit qu'elle correspond à l'eutectique de gauche. Il est difficile d'augmenter sa teneur en SiO_2 car la température de liquidus croît très vite. La composition de la scorie

riche, produite ultérieurement selon Percy, se situe entre l'eutectique de droite et FeO (wustite). Dans ce domaine, le liquidus a une pente relativement faible, jusqu'au point de fusion de FeO à 1400 °C. La scorie à 85% en FeO, citée par Percy, a une température de liquidus voisine de 1300 °C (Fig. 11). On notera aussi que la fusion de la wustite en contact avec le fer se produit à 1350 °C (Fig. 12).

6.3. Pertes en fer théoriques

6.3.1. Pertes de masse pour l'oxydation de 1%Si et 1%C (en masse)

Supposons, dans un premier temps, que le laitier ait la composition de la fayalite (71% en masse de FeO). Compte tenu du rapport Fe/Si de ce composé, on calcule que la perte de masse (Fe + Si) pour consommer 1%Si est de 5%. La consommation de 1%C, par $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$, met en jeu 4,7% de Fe, c'est-à-dire 5,7% (Fe + C).

D'après cette dernière réaction, le fer produit par la réduction de FeO devrait annuler la perte en fer, à condition qu'il retourne dans le bain métallique. Ce n'est sans doute pas le cas, lorsque le métal est pâteux, car la réaction se produit à l'interface Fe-FeO et non dans une phase liquide. Vraisemblablement, ce fer va se réoxyder dans le vent de la tuyère, en oxydes plus chargés en oxygène Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 (Fig. 12), c'est-à-dire de la valence Fe^{2+} à celle de Fe^{3+} , aux différentes interfaces FeO- Fe_3O_4 - Fe_2O_3 , et passer dans le laitier liquide ou former une scorie solide.

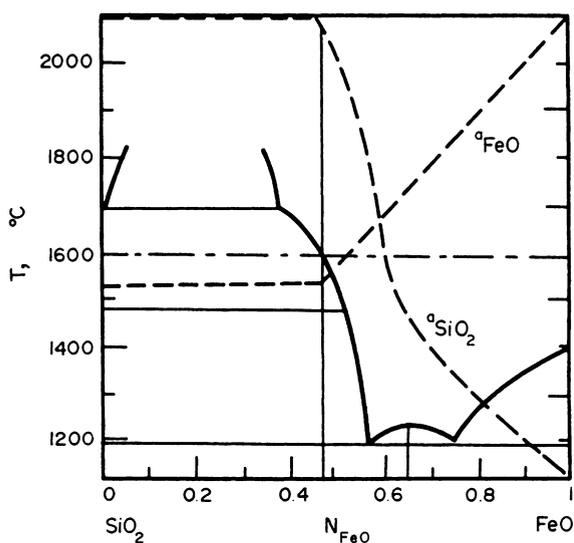


Fig. 11. Diagramme de phases SiO₂-FeO (fractions molaires). La fayalite correspond à N_{FeO} = 0,66 [26].

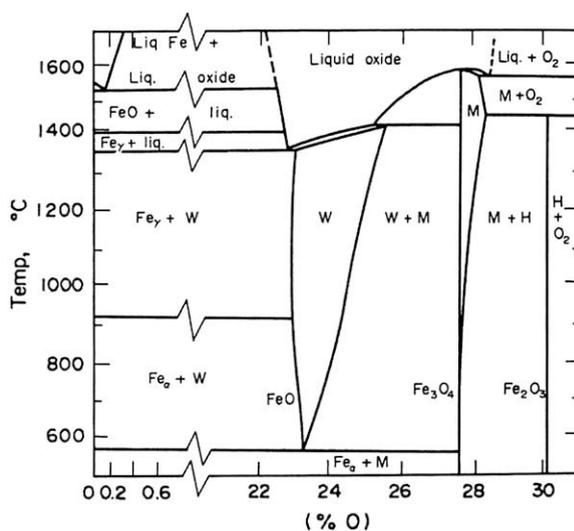


Fig. 12. Diagramme de phases Fe-O (% massique) [26]. W : wustite ; M : magnétite ; H : hématite.

6.3.2. Bilan global (laitier fayalite)

En utilisant les valeurs précédentes, pour oxyder $X\%$ Si et $Y\%$ C, la perte de masse théorique vaudra donc : $\Delta m\% = 5 (\Delta X\%) + 5,7 (\Delta Y\%)$.

En prenant des compositions habituelles de fontes blanches et grises modernes:

Fb : 0,5%Si et 3%C, affinée en fer jusqu'à : 0%Si et 0,5%C.

Fg : 2,5%Si et 4%C affinée en acier jusqu'à : 0%Si et 1%C.

On trouve les pertes: Fb \rightarrow Fe $\Delta m\% = 17\%$.

Fg \rightarrow Acier $\Delta m\% = 30\%$.

On constate que l'affinage en acier produit une perte environ deux fois plus importante que l'affinage en fer. En effet, la fonte grise, plus chargée en Si et C que la fonte blanche aura une perte plus forte, dans la situation choisie ici. Cependant, on voit aussi que ce bilan théorique donne à peu près la moitié des pertes annoncées de 1/3 pour l'affinage en fer et 1/2 pour l'affinage en acier. Il manque donc une perte de 15 à 20% de fer, qui s'oxyderait en FeO.

En supposant que le laitier est celui qui est à 85% FeO (laitier riche de Percy), on trouverait une perte en fer de 20% pour l'affinage de la fonte blanche ci-dessus et 44% pour la fonte grise.

6.4. Écarts au bilan théorique

La quantité de FeO formée est donc plus importante que celle nécessaire pour fixer le silicium et oxyder le carbone. Une des raisons serait que l'on coule le laitier régulièrement et que l'on rajoute de nouvelles scories pour fluidifier FeO. En l'absence d'indications précises, le bilan global est incertain, car ces scories riches contiennent du Fe.

D'Auriac [3 (p. 654)] au sujet de l'affinage par le laitier *au cours du puddlage* écrit que, compte tenu des diverses réactions possibles du carbone avec FeO, Fe₂O₃ et Fe₃O₄, la perte de masse est de 10 à 15% pour l'oxydation de 1%C. Il ne dit pas clairement s'il s'agit d'un résultat empirique ou d'un calcul, dont il ne donne que quelques éléments.

Pour tenter d'ajuster les paramètres, choisissons le laitier eutectique à 78% en masse de FeO, qui donne un coefficient 7 pour ΔX et prenons un « coefficient d'Auriac » de 10 pour le carbone : $\Delta m\% = 7 (\Delta X\%) + 10 (\Delta Y\%)$.

Pour les fontes ci-dessus, avec les nouveaux coefficients choisis, la perte de masse correspond assez bien aux valeurs rapportées de 1/2 et 1/3 (partie II, § 6.5) : on trouve 47,5% pour la fonte grise et 28,5% pour la fonte blanche.

Pour arriver à ajuster le bilan, il a fallu globalement augmenter la consommation de FeO pour brûler le carbone (coefficient de d'Auriac) et former un laitier très chargé en FeO (un laitier riche, selon Percy). Pour juger de la validité de ce choix, il faudrait réaliser des études expérimentales.

6.5. Forgeage

Est-ce que la perte en fer prenait en compte le résultat du forgeage de la loupe en demi-produit ? Dans ce cas, les 15 à 20% de FeO manquant, ou au moins une partie, seraient attribuables à cette opération. Une question se pose alors sur la façon de peser les produits. En effet, peser la gueuse solide avant l'affinage ne pose pas de problème fondamental, mais il n'est pas de même pour la pesée du produit d'affinage, c'est-à-dire de la loupe chaude sortant du bas foyer. Ceci semble difficile, puisque la loupe est immédiatement forgée dans le procédé à un seul foyer ou transportée à la chaufferie dans le procédé à deux foyers. La pesée après la mise en forme en demi-produit et après refroidissement semblerait la situation la plus probable. Autre possibilité : s'il n'y avait qu'une estimation du poids ?

On peut essayer d'estimer la perte en fer au forgeage, en prenant une billette carrée de côté $y = 100$ mm, recouverte d'une couche d'oxyde d'épaisseur $x = 5$ mm (battitures Fe₃O₄ contenant 76% Fe). Une telle couche va se produire pendant le chauffage dans un four dont l'atmosphère est plutôt oxydante, ce qui est nécessaire pour atteindre une température élevée dans un foyer au charbon. Elle va exposer aux premiers coups de pilon et, compte tenu de la densité du fer (7,87) et de l'oxyde (5,17), la perte en fer vaudra environ $\delta m = 2 (x/y)$, c'est-à-dire 10%, avec les dimensions choisies. Dans une forge moderne, avec un four à gaz réglé en atmosphère non oxydante, la perte est au maximum de 4% sur une billette du même type. Sur une grosse pièce de plusieurs tonnes, réchauffée pendant une dizaine d'heures en atmosphère légèrement oxydante, la couche d'oxyde peut atteindre 10 mm [27].

A l'appui de ce dernier raisonnement, on trouve chez Bouchu [1] : « *Le déchet ordinaire de la fonte réduite en fer, est au moins d'un tiers, quinze cent de fonte pour un mille de fer. Le poids diminuant au prorata du nombre des chaudes & des coups de marteau, il n'est pas étonnant que la diminution soit plus grande dans les fers marchands, que dans les autres* ».

Il est évident que la discussion ci-dessus est à prendre comme un ensemble de pistes de réflexion.

6.6. Fonte grise devenue blanche

Il reste à discuter le point suivant exposé par Jars [13] concernant la fonte grise devenue blanche: « ... réduite en fer, elle en donnera la même quantité que si elle fut restée grise ... on ne doit pas la confondre avec les fontes naturellement blanches » (cf. partie I, § 3.2). Pour compliquer la situation, il faut rappeler que Jars considérait que la fonte grise est plus pure que la fonte blanche [13 (p. 10)] et donc que la fonte naturellement blanche « *essuiera un grand déchet si on la convertit en fer* », alors que la fonte très grise « ... souffrira [...] moins de déchet, pour être convertie en fer », un avis en contradiction avec celui de Réaumur (partie I, § 4.2).

Si on considère, en première approximation, que la fonte grise devenue blanche, par mazéage, a perdu son silicium, mais pas encore de carbone, la différence de perte en fer au cours de l'affinage ultérieur portera sur le terme ΔX défini plus haut. Ce terme n'est pas du tout négligeable. Le fait que la fonte grise subisse un déchet moindre que la fonte blanche lorsqu'on les convertit en fer n'est pas explicable dans la structure de raisonnement proposée dans les paragraphes précédents.

Il peut finalement s'agir d'une spéculation logique autour de la notion de parties hétérogènes (partie I, § 4.3) :

- (1) il y aurait plus de *parties hétérogènes* dans les fontes blanches que dans les grises, une idée acceptée par certains, mais pas par Réaumur;
- (2) l'affinage en premier lieu dépouille la fonte de ses parties hétérogènes (partie II, § 3.2);
- (3) la transformation directe: fonte grise → fer élimine la même quantité de parties hétérogènes que la transformation combinée: fonte grise → fonte blanche → fer;
- (4) ce qui signifie qu'une fonte grise devenue blanche ne peut pas voir augmenter sa quantité de *parties hétérogènes*.

En définitive, c'est Réaumur qui avait vu juste, grâce à son travail expérimental systématique.

7. Quelles températures pour l'affinage au bas foyer en fer ou en acier ?

Les questions qui se posent concernent :

- la température de travail au bas foyer, en gardant en mémoire que ce foyer étant très hétérogène en matière et température, la réponse ne pourra se rapporter qu'à la zone de réaction, que nous ne savons pas bien définir dans l'espace ;

- les différences de température entre l'affinage en fer et en acier, au sujet desquelles les écrits du XVIII^e siècle ne permettent pas de trancher ;
- l'intérêt de poser ces questions, qui n'ont peut-être pas de signification, sauf si ce type d'analyse peut conduire à des questions nouvelles sur la métallurgie du passé.

7.1. Quels sont les éléments disponibles concernant les températures de travail ?

Dans les écrits du XVIII^e siècle, il n'est pas possible de traduire directement en termes de température les degrés de chaleur et autres expressions qualitatives utilisées. En effet, c'est seulement en 1782 qu'a été présenté le pyromètre de Wedgwood [28], première tentative pour caractériser des températures élevées. Il n'y a pas non plus d'éléments permettant de décider si on chauffait plus ou moins fort pour affiner en fer ou en acier. L'expression utilisée est qu'il faut « affiner doucement » pour obtenir de l'acier (voir § 5.2.3 plus haut). Ceci peut vouloir dire que la fusion de la fonte grise commençant à plus haute température, comme on l'a vu précédemment, il faut souffler moins fort et finir à une température plus basse que pour le fer pour garder un certain niveau de carbone.

C'est la *rapidité de l'affinage* qui a été mise en avant [24 (p. 329)]. Cette notion, qui a toutes les chances d'avoir été un critère implicite depuis plusieurs siècles, dépend de nombreux paramètres [3 (p. 641)] :

- la nature de la fonte, l'affinage étant plus rapide lorsque Si est bas ;
- la position et l'orientation de la tuyère ;
- l'addition de scories riches en fer ou de battitures qui accélèrent la décarburation et diminuent le déchet ;
- la température, qui, lorsqu'elle est trop élevée, retarde l'affinage en augmentant la production de CO : l'oxydation se porte sur le *charbon de bois* plutôt que sur le fer et, par conséquent, la scorie contenant moins de FeO, est moins oxydante pour le *carbone de la fonte*;
- la gestion du charbon qu'il faut arroser régulièrement pour « *concentrer la chaleur* ».

En revanche, un affinage rapide donne un produit peu homogène.

Dans cet ensemble de critères où la relation entre la rapidité de l'affinage et la température n'est pas évidente, il apparaît cependant que la recherche d'une haute température n'était pas souhaitable. Swedenborg a bien insisté sur le fait qu'un feu non maîtrisé

gaspillait le charbon et risquait de scorifier le métal [24 (p. 329)]. En arrosant le dessus du foyer, « on empêche le feu de passer les bornes qui lui sont prescrites [...] restreignant ainsi la chaleur dans l'intérieur du foyer » [24 (p. 343)].

Par ailleurs, l'utilisation de plaques en fonte dans le foyer (*taques*, partie II, § 3.3.1) « où l'on pousse le travail pendant plusieurs mois de suite » est considérée comme remarquable par Swedenborg [24, p. 332] : « Cela fait voir que la fusion se fait à merveille dans un creuset garni de fonte, & que s'il n'est pas détruit, c'est qu'il n'est pas environné & attaqué de tous côtés par le feu et le vent... » L'hétérogénéité intrinsèque du creuset est indispensable à son bon fonctionnement, ne serait-ce que pour laisser de la place au travail du ringard sur la loupe. Les plaques ne sont exposées « à l'action du soufflet & du feu » que d'un seul côté : « L'action de la chaleur ne peut aller plus loin que ne le permettent le chaud d'un côté & le froid de l'autre ». Chaque plaque est épaisse de trois à quatre doigts [24 (p. 326)], c'est-à-dire 60 à 80 mm, un doigt valant de 18 à 19 mm [29] et il ne se produit pas de fusion superficielle, puisque la zone la plus chaude ne touche pas les plaques. Ceci montre que, sur une distance de 10 cm entre le centre et la périphérie du creuset, la température doit décroître de sa valeur maximale à un niveau inférieur à 1100 °C. Par ailleurs, le réglage de la tuyère doit éviter la fusion du contrevent en face de la tuyère ou de la warme, juste en dessous (Fig. 13) [24 (p. 327)].

Le fond du creuset (*brasque*) est constitué d'un mélange de poussières de charbon, de battitures et de scories riches, mais les *taques* sont en fonte pour isoler la zone chaude des parois extérieures en argile réfractaire et éviter de consommer trop de fer. En effet, le FeO produit par l'oxydation du fer servirait de flux pour l'argile des parois du foyer, comme on le voit dans les fours de réduction directe, où il s'agit de l'opération inverse : réduire l'oxyde de fer du minerai en éliminant la gangue siliceuse. On peut arriver à une consommation très forte des parois du four, comme dans le « Tatar » au Japon, dans lequel le phénomène est amplifié, puisque l'opération dure plusieurs jours [17].

On peut donc en conclure que la couche supérieure de la *brasque* est liquide, en contact avec le métal pâteux. Cette température est donc supérieure à 1200 °C. À cette température, le métal est pâteux, puisque partiellement décarburé.

La tuyère est en cuivre. Elle ne fond pas, grâce au refroidissement par le vent froid, mais en cas d'incident, bouchage, etc. [24, p. 331], le cuivre fond et

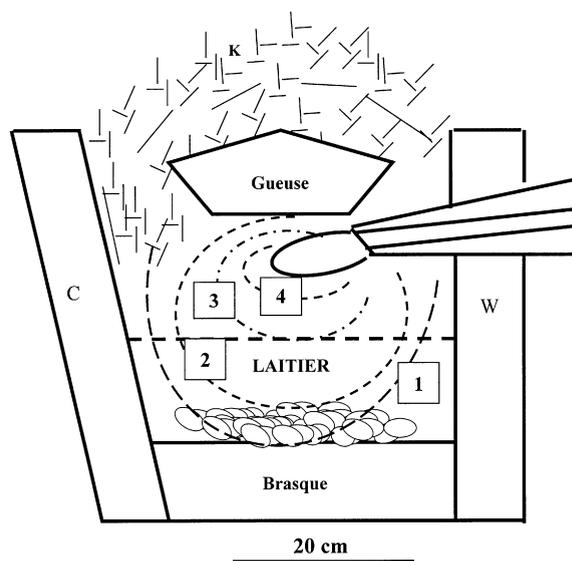


Fig. 13. Estimation de la répartition des températures dans l'axe de la tuyère à l'intérieur des produits solides et liquides. (1) 1100 °C ; (2) 1200 °C ; (3) 1300 °C ; (4) 1400 °C. Les « *taques* » sont le contrevent C et la warme W.

tombe dans le foyer. On peut en conclure que la température autour du nez de la tuyère est supérieure à 1100 °C, puisque la température de fusion du cuivre est de 1083 °C.

Sous la tuyère, la « température de soudage » du fer est atteinte dans le procédé bohémien [5 (p. 466)]. Si l'on fait référence à la fameuse échelle de Pouillet [30], cette température devrait se situer entre le « rouge blanc » et le « blanc soudant », c'est-à-dire entre 1300 et 1400 °C.

Par ailleurs, Bouchu écrit que « le plus grand degré de chaleur est au milieu de l'ouvrage sur le vent » [1], ce qui semble logique dans la zone de flamme.

À partir de cet ensemble de constatations, il est donc possible de proposer une répartition des isothermes dans le foyer (Fig. 13).

7.2. Que pouvons-nous imaginer à partir des raisonnements des paragraphes précédents ?

7.2.1. À partir du diagramme fer-carbone ?

D'après les discussions du § 5, on voit que pour obtenir du fer, il faut finir à une température plus haute que pour l'acier, puisque la teneur finale en carbone doit être plus basse. Cependant, une fonte blanche à bas silicium a une température de fusion et de début d'affinage plus basse qu'une fonte grise, mais ceci ne permet pas d'en conclure grand chose, sauf que l'affinage de la fonte blanche serait plus rapide.

7.2.2. À partir du comportement du laitier ?

La composition du laitier varie pendant l'affinage. Par exemple, au début de l'affinage d'une fonte grise, il doit être chargé en SiO_2 , donnant un laitier « pauvre » (§. 6.2), et il va s'enrichir en FeO au cours du temps. Quand tout le silicium est oxydé, le laitier doit s'enrichir en FeO . Dans l'affinage d'une fonte blanche, le laitier final devrait être très chargé en wustite FeO , dont le point de fusion est à 1400°C . Par ailleurs, la composition du laitier final sera différente selon l'affinage en fer ou acier. Lorsque le Si est bas, comme dans une fonte blanche, l'élimination de Si se fait dès le début, en formant une faible quantité de fayalite. Ensuite, selon d'Auriac, la scorie s'enrichit en FeO , comme le montrent des analyses de scories par Ledebur [3 (p. 644)].

La température de 1400°C , pour l'affinage en fer d'une fonte blanche, correspond donc à une teneur en carbone finale de 0,8% (§ 5.1) et à la fusion d'un laitier riche en FeO . Il est possible que ce ne soit pas une coïncidence, mais, pour en être certain, il faudrait savoir prendre en compte les ajouts de scories riches qui fluidifient le laitier et diminuent la perte en fer. En effet, pour être réactif vis-à-vis du carbone, il faudrait que FeO soit liquide, donc à $T > 1350\text{--}1400^\circ\text{C}$. C'est pourquoi on ajoute du sable quartzeux ou du laitier oxydé pour dissoudre FeO , et aussi des battitures (Fe_3O_4) de forge pour diminuer la perte en fer. Par ailleurs, le laitier riche de Percy (85% FeO) a une température de liquidus de 1300°C .

On pourrait en conclure qu'une température finale de 1350°C serait suffisante pour l'affinage en acier à 1%C, mais qu'il faudrait 1400°C pour l'affinage en fer. Les données du diagramme fer-carbone sont concordantes avec celles concernant la fusion des laitiers. On notera, cependant, que cette différence de températures est faible.

La Fig. 12 propose une synthèse des niveaux de température les plus probables pour les matières solides et liquides, se démarquant du schéma de principe cité par Tylecote [4 (p. 88)] où certaines valeurs concernaient la flamme. Les schémas de Percy [5 (p. 464)], qui montrent l'extrême hétérogénéité du foyer, dans la situation particulière du procédé bohémien, ont ici servi de guide. Par ailleurs, l'hétérogénéité dans le sens perpendiculaire à la tuyère est sans doute encore plus forte.

Ce schéma, fondé sur des remarques techniques issues des textes du XVIII^e et XIX^e siècles, montre une bonne concordance avec les températures de fin d'affinage nécessaires à l'obtention d'un niveau de carbone donné : 0,8% en fer et 1% en acier estimés à partir du diagramme Fe–C (§ 5). Il concerne le début de l'affinage

d'une fonte blanche, car après un certain temps, la configuration change : on coule le laitier et on dégage la surface du métal. C'est aussi le cas d'une fonte grise au stade de la fusion et au début de l'affinage en acier, avant que le métal ne se trouve confiné sous une couche de laitier liquide sur laquelle est orientée la tuyère.

8. Remarque finale : fers cassants à chaud ou à froid

La rupture des fers et aciers au cours de la mise en forme à chaud ou à froid est un problème majeur. Au XVIII^e siècle, on parlait de « fer rouvelin » chez Réaumur, plus généralement « rouverin » pour qualifier les « fers cassant à chaud » et de « fer aigre », par opposition à « fer doux » pour les fers « cassant à froid » [31 (pp. 32 et 80)]. La fragilité était attribuée à la nature de la mine. Bazin [12] et Bouchu [1] expliquent que la qualité du fer dépend de la nature de la mine, laquelle conditionne la qualité de la fonte, mais Buffon [32], d'un avis contraire, dit que l'on peut produire une fonte de qualité si l'on sait analyser les minerais et leur ajouter judicieusement de la calcine (chaux) ou de l'arbûe (argile). Ces auteurs ont tous raison, car le problème est terriblement complexe. Nous savons aujourd'hui que les éléments les plus dangereux sont le phosphore et le soufre, mais que d'autres jouent un rôle capital, et, encore plus, que l'association de plusieurs éléments à l'état de traces peut produire une fragilité catastrophique sur des aciers extrêmement sophistiqués.

Au XVIII^e siècle, est d'abord mise en cause la sidérite (phosphate de fer) par Bergman [33] suivi par Chaptal [34 (p. 324)], mais très tôt, d'autres éléments sont suspectés. Les trois académiciens, citant Bergman, attribuent la fragilité à froid à la sydérite et la fragilité à chaud à l'arsenic, en citant Clouet [35 (p. 132)]. Le dictionnaire de l'Académie de 1798 définit que le fer est rouverin ou cassant à chaud, à cause du soufre. Karsten [14 (p. 223)] dit que Cu, As, Sb rendent le fer rouverin ; il présente une étude systématique de l'influence de nombreux éléments. Le dictionnaire de Cuvier [36 (p. 428)] apporte des définitions intéressantes. Selon Berzelius [15 (p. 16)], S, As, Cu sont responsables de la fragilité à chaud et P de la fragilité à froid et, pour y remédier, il faut ajouter de la chaux et de l'oxyde de fer pendant l'affinage. Dans l'*Encyclopédie*, d'Holbach indique As comme responsable de la fragilité à froid, et le soufre, ou plus précisément « ...l'acide du soufre, qui n'en a pas été suffisamment dégagé par le grillage », comme responsable de la fragilité à chaud [37].

En résumé, malgré la diversité des propositions faites à l'époque, c'est avant tout *le soufre qui était responsable de la rupture à chaud et le phosphore de la rupture à froid au cours du forgeage*. En effet, les teneurs en soufre se situaient entre 0,03 et 0,1%, et celles en phosphore entre 0,11 et 0,85% dans des fontes au bois datant du XVI au XVIII^e siècle ou dans des fontes au coke du XVIII^e siècle [4 (pp. 84 et 109)]. Les niveaux supérieurs sont élevés et risquent d'être très dangereux pour la suite, si on ne maîtrise pas les traitements de désulfuration et déphosphoration. Les autres éléments chimiques cités comme coupables présumés n'ont effectivement joué un rôle important que lorsqu'on a su produire des aciers à plus basses teneurs en soufre et phosphore. On pourra noter que les teneurs en S et P des fers de réduction directe étaient 10 fois plus faibles [17] que dans ces produits, qui venaient de l'état liquide en ayant, de ce fait, dissous de nombreuses impuretés.

Dufaud, un maître de forge, fut récompensé par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale pour sa démonstration d'une méthode destinée à résoudre ces problèmes de fragilité [38]. En 1810, il montre comment traiter le fer cassant à froid à cause du phosphore par du carbonate de chaux et, en 1811, le fer cassant à chaud à cause du soufre par un mélange de battitures et de chaux pulvérisée. En cela, il suivait les indications de Gerhard [39 (p. 150)], publiées vingt ans plus tôt, qui préconisait l'utilisation de chaux et de terres calcaires pour traiter les fers cassant à chaud et à froid. C'était l'époque de l'isolement de la France napoléonienne et Dufaud eut également l'opportunité de breveter, en 1808, une version française de « l'affinage à l'anglaise », qui existait outre Manche depuis 1780, sous le nom de puddlage.

Parmi les nombreux éléments qui jouent un rôle majeur dans la fragilisation des fers et des aciers, il s'agit donc d'éliminer le phosphore et le soufre qui viennent du minerai — c'est le cas au XVIII^e siècle —, mais aussi du charbon de terre contenant du soufre, à partir du XIX^e siècle. Les méthodes de déphosphoration et désulfuration du métal sont aujourd'hui bien maîtrisées. Par exemple, on sait désulfurer depuis 0,08% jusqu'à 0,004% et déphosphorer depuis 2% jusqu'à 0,006% [40 (p. 539)], mais on peut se poser la question de la capacité du bas foyer à régler ces problèmes.

La déphosphoration peut se produire en milieu oxydant, ce qui est le cas au bas foyer, pour former P₂O₅, mais dans le domaine de températures 1350–1400 °C défini plus haut, on voit (Fig. 5) que FeO va se former en même temps que P₂O₅. Il n'y aura donc pas d'oxydation sélective de P, contrairement à ce qui se passe pour Si. Nous connaissons la réponse, il faut ajouter de la chaux (CaO) pour éliminer le phosphore par

l'intermédiaire du laitier. Par ailleurs, il vaut mieux limiter la température, puisque P₂O₅ devient moins stable que FeO quand la température augmente (Fig. 5). D'Auriac [3 (p. 644)] indique que la déphosphoration est moins bonne au bas foyer qu'au four à puddler, car la température du bas foyer est plus élevée et que le *mélange avec la scorie* est mauvais. En effet, la déphosphoration est efficace lorsque la scorie est liquide et en contact renouvelé avec le métal fondu.

Dillmann [7] est en train d'obtenir les premiers résultats concernant la déphosphoration au bas foyer des fontes mises en œuvre dès le Moyen Âge, où il est vraisemblable que des minerais phosphoreux étaient déjà utilisés, comme le fut plus tard notre « minette de Lorraine ».

La *désulfuration* n'est pas possible en période oxydante, puisque l'oxyde SO₂ est toujours le moins stable (Fig. 5). Elle ne peut donc pas se produire pendant l'affinage. Nous savons que la désulfuration peut se faire à l'aide d'un laitier basique contenant CaO, MgO ou Na₂O, sur un bain désoxydé, par exemple lorsque la teneur en carbone est élevée. Ce serait le cas pour la fonte à la sortie du « fourneau de fusion » ou pendant la période de mazéage, à condition d'ajouter des oxydes basiques au laitier. Ce sont les mêmes oxydes ou carbonates que ceux nécessaires à la déphosphoration, mais, ici, dans une période non oxydante. Au XVIII^e siècle, où l'on utilisait du charbon de bois, qui ne contient pas de soufre, contrairement au coke actuel qui en contient beaucoup, la source de soufre se trouvait dans certains minerais. Le principe fondamental était de griller la mine (rôtissage) pour décomposer les sulfures et brûler le soufre, avant le traitement au fourneau. Les références sont nombreuses, même si elles ne citent pas explicitement le soufre [1,24,32].

Une remarque de Bouchu [1] trouve sa place, ici : « *S'il étoit possible de joindre à une espèce de fer des corps qui en changeassent la qualité, ce seroit-là sûrement le tems.* » Il parle du moment où la loupe (le renard) est triturée à l'aide du ringard, sous le vent de la tuyère, au cours d'un affinage en fer.

Acier cassant. Le problème est différent en ce sens qu'un acier à fort carbone est généralement fragile au choc. Notons que Mushet (§ 2) appelle « acier cassant » un acier à 2% C qui se trouve à la limite de ce que nous appelons « fonte ». Cependant, même pour des aciers à bas carbone, le problème des « impuretés fragilisantes » se pose, comme pour les fers des XVIII^e et XIX^e siècles [41]. Les problèmes issus de l'élaboration et du forgeage (crique à chaud) ou de rupture à froid en cours de mise en forme ont été abondamment étudiés au XX^e siècle et des remèdes ont été trouvés à partir

des années 1950–1970. La fragilité après revenu de la martensite mettant en jeu la précipitation de carbures fut rapidement comprise. En revanche, la fragilité intergranulaire réversible après un maintien prolongé vers 500 °C, qui met en jeu la ségrégation de S, P et d'autres éléments déjà cités aux XVIII^e et XIX^e siècles, n'a été maîtrisée qu'après des études menées dans de nombreux pays par de nombreuses équipes académiques et industrielles, avec des moyens expérimentaux extrêmement sophistiqués dont nos collègues du XVIII^e siècle n'auraient jamais osé rêver.

9. Conclusions de la partie III

Cette troisième partie a présenté une synthèse des exposés du XVIII^e siècle sur le procédé d'affinage au bas foyer, sur lequel il existe peu de données récentes, puisque ce procédé fut abandonné au cours du XIX^e siècle. Les différences entre l'affinage des fontes blanches et des fontes grises, en fer malléable ou en acier ont été analysées et certains aspects ont trouvé une interprétation relativement claire. Pour cela, les connaissances actuelles sur la structure des fontes, leurs compositions chimiques, les réactions chimiques d'affinage et les évolutions microstructurales en fonction de la température ont été utilisées. Il a d'abord fallu évaluer les ordres de grandeurs probables des teneurs en carbone des fers—aciers—fontes du XVIII^e siècle, à partir des données et des classifications du XIX^e siècle. Le diagramme Fe—C a servi à illustrer les différences de comportement à la fusion des différents types de fontes au cours d'un chauffage rapide, suivi de différents chemins d'affinage. Plusieurs simulations ont été proposées sur des fontes blanches et grises. Une analyse du comportement du laitier et des pertes en fer a permis de comprendre, au moins partiellement, les raisons pour lesquelles l'affinage en acier a un rendement plus faible que l'affinage en fer.

La difficulté d'analyse vient du fait de l'extrême hétérogénéité du foyer, qui ne facilite pas l'utilisation des notions de thermodynamique chimique. Cependant, à partir de notions locales de réactions d'interface supposées suffisamment proches de conditions d'équilibre thermodynamique, des schémas de réflexion ont été proposés sur le comportement des laitiers et la répartition des niveaux de températures au sein du foyer.

Une concordance intéressante a été trouvée entre les observations recueillies chez plusieurs auteurs, traduites en termes actuels de température et les estimations à partir du diagramme fer—carbone des niveaux de températures finales nécessaires à la décarburation en fer ou en acier.

Finalement, l'objectif essentiel du forgeron, qui est de produire des fers et aciers sains, non cassants à chaud ou à froid, à été exposé dans le contexte ancien, en lien avec les recherches récentes sur ce sujet. On a pu constater que l'essentiel des éléments fragilisants du fer avait été identifié au début du XIX^e siècle, mais les réponses dans les cas les plus difficiles, y compris celui du soufre et du phosphore, n'ont été définitivement apportées que dans la deuxième moitié du XX^e siècle.

10. Conclusion générale

« De tous le métaux que la terre produit, le fer est incomparablement le plus important, à cause de son usage universel & indispensable. Sans ce métal, le brave Guerrier n'est pas plus en état de moissonner des lauriers & de défendre la Patrie, que le Laborieux Agriculteur de pourvoir à la nourriture du premier. » M. Gerhard [39].

L'objectif de ce travail était d'abord de présenter les descriptions et analyses des auteurs du XVIII^e siècle sur la production de la fonte, son affinage au bas foyer et, ensuite, de proposer des commentaires fondés sur les connaissances métallurgiques modernes. Il n'était pas question de rédiger un cours de sidérurgie « à l'ancienne ». Ainsi, les deux premières parties ont exposé et cité les écrits en essayant de ne pas court-circuiter les connaissances de l'époque. La difficulté, lorsqu'on veut restituer les techniques anciennes à partir des textes originaux, est qu'il ne faut pas les décrire avec nos concepts modernes, ce qui n'est pas sans poser de problèmes, à cause de nos automatismes de jugement scientifique. Nous avons tenté en cela de suivre la méthode chère à Réaumur : « À la vérité nous eussions pû commencer par donner des regles & venir ensuite aux preuves, c'est-à-dire aux experiences que nous avons faites ; au lieu que nous avons commencé, presque par tout, par détailler scrupuleusement nos experiences. » [11].

La première partie a traité de la production des fontes et de la description de leurs structures à travers les analyses du XVIII^e siècle. L'influence de la marche du « fourneau de fusion » sur le type de fonte produite, blanche ou grise, a été analysée et une synthèse de résultats, apparemment contradictoires, a été proposée. Les notions de fonte « naturellement blanche » et de fonte « rendue blanche » par un refroidissement approprié représentent ce que nous savons décrire aujourd'hui par la composition chimique et le rôle de la vitesse de solidification, qui favorise la formation de cémentite (fonte blanche) ou celle du graphite (fonte grise).

Il n'était pas question, à l'époque, d'éléments chimiques en solution tels que carbone, silicium, manganèse ou phosphore. La fonte était décrite comme un « état intermédiaire » entre le minerai et le métal, un mélange de métal et de parties terreuses, ce terme désignant des résidus de minerai ou des « lames vitrifiées » supposées incluses dans le métal. Le rôle attribué à l'affinage était d'extraire par fusion ces parties que l'on voyait apparaître liquides avant que le métal ne s'écoulât. Il ne s'agissait pas de former un laitier par réaction de Si, Mn, P, Fe avec l'oxygène de l'air, et la « fusion du laitier » n'était qu'une « liquation », c'est-à-dire une séparation entre une scorie à bas point de fusion et un métal infusible dans les conditions opératoires.

La description des fontes n'a fait que se compliquer au cours du XVIII^e siècle, à partir de celle de Réaumur fondée sur les « sulfures & sels », suivie par l'arrivée du phlogistique, puis d'analyses chimiques qui montrèrent faussement la présence d'une forte teneur en oxygène dans la fonte.

À partir de cette description, la partie II, traitant de l'affinage au bas foyer, a présenté les recommandations concernant le choix du type de fonte, blanche ou grise en fonction du produit visé, fer malléable ou acier : la fonte blanche, ou fonte « facile à traiter », est préférée pour l'affinage en fer et, généralement, la fonte grise est destinée aux pièces de fonderie, à moins qu'on ne la transforme en fonte blanche par mazaéage. Cependant, cette distinction fondée sur la microstructure, introduite par Réaumur au début du siècle, fut remplacée par celle, moins scientifique, de fontes faciles ou difficiles à affiner. La transformation en acier conduisait à par une perte en fer de 50% en masse, plus élevée que la transformation en fer malléable, dont la perte était de 30%.

De nombreux procédés d'affinage au bas foyer ont proliféré dans les centres métallurgiques d'Europe. Entre les deux extrêmes, le procédé wallon et l'affinage rivois, se situent de multiples variantes destinées chacune à chercher un rendement optimum du dispositif particulièrement difficile à piloter. Mise à part l'orientation de la tuyère, qui ne faisait pas l'unanimité, la différence entre affinage en fer et en acier se situait essentiellement dans le rôle accordé au laitier. Dans l'affinage en fer, on décarburerait le plus possible, en exposant le métal fondu au vent de la tuyère, avec un ou plusieurs « soulèvements » de la loupe selon la difficulté d'affinage, c'est-à-dire selon qu'il s'agissait d'une fonte blanche ou grise ou très grise. Le laitier était évacué en cours d'opération et on ajoutait des scories riches en fer pour fluidifier les « parties terreuses » sortant du métal. Dans l'affinage en acier, on maintenait le métal fondu sous une couche de laitier, le vent soufflait sur le laitier et non sur le métal liquide, ce

qui produisait un brassage activant les réactions d'oxydation du silicium et du carbone. Grâce à la couche de laitier, la décarburation de la fonte était ralentie, et donc plus facilement contrôlable. Dans certains cas, comme à Rives, le métal liquide restait plusieurs heures sous le laitier, dans une « fusion tranquille ».

La théorie du phlogistique n'a pas bloqué la compréhension des réactions entre le minerai et le charbon. Il ne s'agissait que d'un concept difficile à manipuler qui, grâce à Lavoisier, fut remplacé par une description chimique des réactions métallurgiques qui établit une définition simple du métal, de l'oxydation et de la réduction des oxydes. La description et le traitement des « fontes à l'oxygène » de Lavoisier et des trois académiciens, acceptés pendant de nombreuses années en France et dans d'autres pays, s'est montrée inadéquate. Elle n'a cependant pas empêché le bas foyer de fonctionner, mais elle a sans doute entravé le développement en France de nouvelles techniques, telles que le puddlage.

Dans la troisième partie, les connaissances actuelles en métallurgie sur la structure des fontes, leurs compositions chimiques, leurs évolutions microstructurales en fonction de la température et en thermochimie sur les réactions chimiques d'affinage ont été utilisées pour interpréter les différences entre l'affinage des fontes blanches et des fontes grises, soit en fer malléable, soit en acier. Le diagramme Fe—C a servi de base pour illustrer les différences de comportement des différents types de fontes au cours de l'affinage. Plusieurs simulations de différentes situations ont été proposées. Une analyse du comportement du laitier et des pertes en fer a permis de comprendre, au moins partiellement, les raisons pour lesquelles l'affinage en acier a un rendement plus faible que l'affinage en fer.

La difficulté de l'analyse du fonctionnement du bas foyer vient de son extrême hétérogénéité, qui ne facilite pas l'utilisation des notions de thermodynamique chimique. On peut tourner la difficulté en raisonnant en termes de réactions d'interfaces que l'on peut supposer proches de conditions d'équilibre. Des schémas de réflexion ont été proposés pour décrire le comportement des laitiers et les niveaux de température au sein du foyer, mais ce ne sont que des guides, qui ont besoin de trouver des critiques expérimentales.

Finalement, l'objectif essentiel du forgeron, qui est de produire des fers et acier sains, non cassants à chaud ou à froid, a été exposé en liaison avec les recherches récentes sur ce sujet. C'est seulement dans la deuxième partie du XX^e siècle que certaines questions anciennes ont trouvé des réponses satisfaisantes.

Il est évident, aujourd'hui, que seules des expérimentations de reconstruction de foyers d'affinage de la fonte

pourront apporter un nouvel éclairage sur les nombreuses interrogations que l'on peut se poser sur les techniques du XVIII^e siècle et, parallèlement, aider à la compréhension des méthodes de travail des forgerons des périodes précédentes, et particulièrement du Moyen Âge.

Références

- [1] E.J. Bouchu, Forges (Grosses), Encyclopédie de Diderot et d'Alembert, Paris, 1751.
- [2] A. Sauveur, Métallographie et traitements thermiques du fer et de l'acier, traduction par Aubert et Damiron, Gauthier-Villars, Paris, 1937, p. 497.
- [3] P. Anglès d'Auriac, Leçons de sidérurgie, 2^e éd., Dunod, 1930. Son cours à l'École des mines de St-Etienne date de 1917–1918. La première édition parut en 1920 et la deuxième en 1930.
- [4] R.F. Tylecote, A history of metallurgy, The Metals Society, London, 1976.
- [5] J. Percy, Traité complet de métallurgie, traduction E. Petitgrand et A. Ronna. Éditions Noblet et Baudry, Paris, tome 1, 1864 ; tomes 2 et 3, 1865 ; tomes 4 et 5, 1867.
- [6] C.R. Lan, Études sur les réactions de l'affinage des fontes pour acier ou pour fer, Ann. Mines, 5^e série XV (1859) 85–146.
- [7] (a) P. Dillmann, et al., Early Walloon Refining Process: first experimental restitution and metallographic analysis, in: Proc. 2nd Int. Conf.: Archeometallurgy in Europe, Aquilée, Italie, juin, 2007 ;
(b) P. Dillmann, P. Fluzin, G. Lechevalier, Une révolution en sidérurgie; la transition des procédés direct–indirect. Apport des textes et de l'archéométrie, CTHS Besançon 2004, sous presse
(c) G. Lechevalier, P. Dillmann, P. Benoit, P. Fluzin. L'affinage wallon des fontes phosphoreuses : approche expérimentale et historique, in: Actes des XX^{es} Rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes (1999) Éditions APDCA, Antibes, 2000, pp. 171–182.
- [8] N. Chezeau, De la forge au laboratoire, Presses universitaires de Rennes, 2004.
- [9] J.H. Hassenfratz, La sidérotechnie, cours à l'École polytechnique et à l'École des mines, Paris, 1812, partie 3.
- [10] J.F. Culman, in: Karsten [14]. Métallurgie du fer, chapitre préliminaire « Observations du traducteur sur la théorie actuelle », pp. IX–XVIII.
- [11] R.A. Ferchault de Réaumur, L'art de convertir le fer forgé en acier et l'art d'adoucir le fer fondu Michel Brunet, Paris, 1722.
- [12] G. Bazin, Traité sur l'Acier d'Alsace ou l'Art de convertir le Fer de Fonte en Acier, including a partial translation of Swedenborg on the conversion of crude iron into steel, Strasbourg, 1737.
- [13] G.J. Jars. Voyages métallurgiques. Premier Mémoire : Dissertation sur le fer et l'acier, tome I, rédigé en 1769, publié à Lyon, en 1774, chez Gabriel Regnault, Libraire, rue Mercière. L'éditeur de l'ouvrage est Gabriel Jars, son frère.
- [14] C.J.B. Karsten. Handbuch der Eisenhüttenkunde, Halle, 1816 & Berlin, 1827 & 1841). Manuel de la métallurgie du fer, traduction et introduction par J.F. Culmann, Lamort, Metz, Bachelier, Treuttel et Würtz, Paris, 1824.
- [15] J.J. Berzelius, Lärbok i Kemien, Stockholm (1808–1812–1818). Traduction française partielle par le chevalier Hervé : Chimie du Fer, Levraut, Paris, 1826.
- [16] L. Troost, Chimie, Masson, Paris, 1884.
- [17] J. Le Coze, Le Tatare et l'acier des sabres japonais, Matériaux et Techniques, n° 1–2 (2005) 5–27.
- [18] J. Bouis, Étude sur les fers et les aciers, C.R. Acad. Sci. Paris 52 (23) (1861) 1195–1197.
- [19] (a) J.-C. Margerie, Propriété des fontes grises ordinaires, Techniques de l'ingénieur, M 380 (1989);
(b) Elaboration des fontes, Techniques de l'ingénieur, M 760 (1995).
- [20] M. Durand-Charre, La microstructure des aciers et des fontes, SIRPE, Paris, 2003.
- [21] Manuel des fontes moulées, traduction de *Iron Castings Handbook*, Éd. Tech. Indus. Fonderie, Paris, 1983, p. 93.
- [22] D.M. Stefanescu, Solidification and modeling of cast iron. A short history of the defining moments, Mater. Sci. Eng. A 413–414 (2005) 322–333.
- [23] M. Olette, M.-F. Ancy-Moret, Variation de l'énergie libre de formation des oxydes et des nitrures avec la température, Rev. Metal. (1963) 570–581.
- [24] E. Swedenborg, De ferro, Dresde, 1734. Traduction partielle par Bazin (1737) [12]. Et : Traité du fer, traduction par Bouchu dans : Descriptions des Arts et Métiers, faites ou approuvées par Messieurs de l'Académie royale des Sciences de Paris, Tome II (éd. marquis de Courtrivon et E. Bouchu), Art des forges, section IV, pp. 241–640, nouvelle édition, J.E. Bertrand, Neuchâtel, 1774. Cf. : <http://cnum.cnam.fr/>
- [25] N. Rambourg, Sur la fabrication du fer et de l'acier dans les forges de la Styrie, J. Mines, Paris an XII (15) (1804) 271–285 380–396 & 436–445.
- [26] L. Coudurier, D.W. Hopkins, I. Wilkormirsky, Fundamentals of metallurgical processes, Pergamon Press, Oxford, Royaume-Uni, 1978.
- [27] Communications personnelles de deux collègues forgerons appartenant à deux sociétés différentes.
- [28] M.H. Klaproth, Dictionnaire de chimie, tome 3, traduit de l'allemand, Klosterman (1811) 508 (numérisé par Google).
- [29] Larousse, Dictionnaire en 3 volumes (1966) Paris.
- [30] M. Pouillet, Éléments de physique expérimentale et de météorologie, 7^e éd, In: tome 1^{er} Hachette, Paris, 1856, p. 236.
- [31] R. Eluerd, Les mots du fer et des Lumières, Honoré Champion, Paris, 1993.
- [32] G.-L. Buffon, (Leclerc comte de), Observations sur la fusion des mines de fer. Neuvième mémoire, Histoire naturelle, générale et particulière, servant de suite à la Théorie de la terre, parties expérimentales et hypothétiques (Supplément) (1775) tome second.
- [33] T.O. Bergman, Dissertatio chemica de analysi ferri, Upsala, 1781. Traduction partielle : « Analyse du fer », par P.C. Grignon, Méquignon, Paris, 1783, cité par Eluerd [32], p. 67 et p. 405, et par Chaptal [35].
- [34] J. Chaptal, Éléments de chimie, Deterville, an III, 1794–1795, p. 324.
- [35] A. Vandermonde, C.L. Berthollet, G. Monge, Mémoire sur le fer considéré dans ses différents états métalliques », Mem. Acad. Sci. Paris (1788) 132–200.
- [36] F. Cuvier (dir.), Dictionnaire des sciences naturelles, In: tome 16, Levraut, Paris, 1820, p. 428 (numérisé par Google).
- [37] P. d'Holbach, Fer, Encyclopédie de Diderot et d'Alembert, Paris, 1756.
- [38] G. Dufaud, Bull. Soc. encouragement n° LXXIV, août 1810, p. 203 et n° LXXXXVII, septembre 1811, p. 239. Voir aussi :

- « Notice biographique sur Georges Dufaud » par A. Saglio, Mazon, Nevers, 1893. www.annales.org/archives/x/dufaud.html.
- [39] M. Gehrard, Considérations générales sur les différences du fer et sur leurs causes, partie II, traduit de l'allemand, *J. Phys. Chim. Hist. nat. Paris Arts XXIII* (1783) 143–152 (numérisé par Google).
- [40] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson, Paris, 1984.
- [41] M. Stengel, « L'influence du cuivre et du soufre sur la qualité de l'acier » (extrait des archives de Karsten, tome IX, 1836, pp. 465–478), *Ann. Mines, Paris, 1836, 3^e série* X263–278.